

IAP7 Rec'd PCT/PTO 28 AUG 2006

Patent  
92478-2600

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Yukihiro Morita et al.

Serial No.: 10/533,605

Filed: April 29, 2005

For: PLASMA DISPLAY PANEL AND  
MANUFACTURING METHOD FOR  
THE SAME

Patent Examiner: Raabe, Christopher M.

Group Art Unit: 2879

August 23, 2006

Costa Mesa, California 92626

**PETITION TO MAKE SPECIAL**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sirs:

This Petition to Make Special is being submitted in accordance with 37 CFR §1.102(d) in order to accelerate examination of the above-identified application. Submitted below are items (A) through (D) as required pursuant to MPEP §708.02(VIII):

**A. FEE**

Submitted with this Petition to Make Special is the fee set forth in 37 CFR §1.17(h).

**B. SINGLE INVENTION**

In the event that the Office determines that all the claims presented are not obviously directed to a single invention, it is hereby submitted that the Applicants will make an election without traverse as a prerequisite to the grant of special status.

C. PRE-EXAMINATION SEARCH

Submitted herewith is an International Search Report issued by the Japanese Patent Office in a corresponding foreign application having claims of the same scope to the claims currently pending in this application. (An English copy of the search report is attached.)

D. COPY OF REFERENCES

Submitted herewith is a copy of the following references which are cited in the foreign search report and which are deemed most closely related to the subject matter encompassed by the claims:

Document 1: JP 9-208851 /  
Document 2: JP 2000-129161 /  
Document 3: JP 7-192630 /  
Document 4: JP 9-167566 /  
Document 5: JP US 4,475,060 /  
Document 6: JP 2003-272530 /  
Document 7: JP 11-238462 /

E. DETAILED DISCUSSION

Provided next is a detailed discussion which points out, with the particularity required by 37 CFR §1.111(b) and (c), how the claimed subject matter is patentable over the cited references.

The present invention is in the field of plasma display panels of the type that can handle high-definitional video images with an increased size of a display screen and a corresponding increased number of discharged cells which must be addressed and activated in providing images. The present invention provides an improvement in the composition and operation of a protective layer which is formed over a surface of a dielectric layer covering the display electrodes in the discharged cells. The protective layer is relied upon not only to prolong the life of the discharge cells but also to assist in reducing the discharge or firing voltage while

minimizing any discharge or discharge variability between the respective adjacent cells. As can be appreciated, the necessity to provide a high-operating voltage increases the power requirements and requires the use of circuit components such as transistors of a higher cost to accommodate the high voltage. Additionally, problems have occurred with the use of magnesium oxide films having an oxygen-rich MgO in creating a so-called "black noise" problem.

The present invention as defined in our amended Claim 1 provides that a surface of the protective layer in the plasma display panel includes a first material and a second material of different electron emission properties that are exposed to the discharged space. At least one of these materials is dispersed in the other material. As a result of this configuration, the properties of the protective layer relating to reducing the firing voltage  $V_f$ , for example, can be achieved with an MgO crystal as a first crystal material and fine MgO crystalline particles as a second crystal material.

With such a structure as defined in our claims, the electric field generated in the discharge space when the PDP is driven can excite the discharge gas causing rare gas atoms in the discharge gas to move towards the surface of the protective layer. This effect initiates a so-called Auger process which is believed to cause electrons in a valence band of the protective layer to migrate, causing other electrons in the protective layer to be ejected by potential emission into the discharge space. Thus, very good secondary electron emission properties can be exhibited as a result allowing the firing voltage  $V_f$  to be reduced.

The present invention has discovered that the properties of the protective layer related to suppressing discharge variability can be achieved by adding fine MgO crystalline particles which

have a characteristic of a very pure crystal structure that can result in excellent electron emission properties.

By combining these respective first and second materials, that is a first material of an MgO crystal and a second material exhibiting electron emission properties whether of a fine MgO crystalline particles or another material that can exhibit appropriate electron emission properties adjacent to the surface portion of the protective layer, enables the provision of an improved protective layer in a plasma display panel that achieves a balance between the unique properties of both materials.

The International Search Report has searched the current claimed subject matter that is being presented in this Petition to Make Special.

A common feature in the cited Japanese Laid-Open Patent Application 9-208851, Japanese Laid-Open Document 2000-129161 and Japanese Laid-Open Application 7-192630 is the disclosure of a protective layer that includes MgO or an MgO precursor.

Thus, Document 1 (JP 9-208851) discloses a paste for forming a dielectric protective film, and technology for manufacturing the paste from additives, organic matter, and magnesium salt of an organic acid and an Mg alkoxide as the MgO precursor, in order to improve the physical strength of the protective layer and ensure the electrical properties thereof (see claim 1 and paragraphs 0009 and 0010 of the description).

Also, Document 2 (JP 2000-129161) discloses a coating solution for FDP (front panel display) protecting film and its preparation, and technology for combining a powder containing MgO, a solvent such as alcohol, and a dispersing agent to prepare the coating solution for the FDP protecting film (see claims 1 and 2, and paragraph 0007 of the Japanese description).

Furthermore, Document 3 (JP 7-192630) discloses forming a protective film by combining and sintering a binder and two types of particles having different particle diameters, in order to form a high-density protective film in an alternating current PDP (see claim 1 and paragraph 0022 of the description).

As described above, Documents 1 to 3 all disclose a protective layer that includes MgO or an MgO precursor, or a material paste for such a protective layer. However, the present invention differs from Documents 1 to 3 with respect to the disclosure in the present application in that a surface of a novel protective layer is provided with a first material and a second material of different electron emission properties and is exposed to the discharge space, with at least one of the first material and the second material being in a dispersed state.

Also, Documents 1 to 3 neither recite nor suggest the issues resolved in the present application such as improving the maintenance of a secondary electron emission coefficient during driving of the PDP, or a control for preventing a discharge variation, nor do Documents 1 to 3 contain motivation to arrive at the present application. Therefore, even if a person of ordinary skill in the art at the time of the application used the content of Documents 1 to 3, by baking a paste including a plurality of MgO particles and a binder, it would result in a protective layer that may be only mechanically strong or more dense. It would be difficult for a person of skill in this art to arrive at the PDP of amended Claim 1 of the present application, which is low in cost and has superior discharge efficiency due to the combination of the first and second materials.

Furthermore, Document 4 (JP 9-167566) discloses a PDP that includes a protective layer having an MgO crystal layer and an MgO vapor-deposited layer which are laminated. Document 4 teaches that this is a measure for preventing the crystal layer, which contributes to

discharge at a low discharge, from sputtering over a long period of time (see paragraph 0008 to 0010 of the description).

However, in the invention of the claim of the present application, first and second materials of different electron emission properties are used in the protective layer material, and these materials are also disposed in the protective layer so as to be "exposed to the discharge space." The present invention is therefore clearly different from Document 4 in which the crystal layer is not exposed to the discharge space due to the vapor-deposited layer laminated on the crystal layer.

Also, Document 5 (US 4,475,060) discloses, in essentially a structure of a plasma display panel, a method of adjusting a firing voltage by doping MgO that forms a protective layer with one or more of nickel, iron, manganese, and chromium (see Column 3, Lines 35-51).

However, the inventions of amended Claim 1, dependent Claims 9-12, as well as Claims 19 and 21 have a structure in which the protective layer is formed from a first material (an MgO material) as a base, and a second material (fine MgO crystalline particles) that are dispersed in the first material. Therefore, both the first and second materials are MgO materials, which is clearly different from the technique of Document 5 which dopes magnesium oxide with metal elements. Also, it is obvious that the methods of the present invention and Document 5 are different since "doping" is generally a method of adding a metal element to a base material at the atomic level, while the method of the present invention uses fine crystalline particles that are much larger than atoms, and furthermore, the base material is doped with fine crystalline particles formed from the same material.

Based on the above arguments, the technique of Document 5 is not the same as the inventions of amended Claim 1, dependent Claims 9-12, and Claims 19 and 21. Hence, the inventive step of the present application should not be negated over the teaching of Document 5.

Next, Document 6 (JP 2003-272530) discloses a technique of including carbon nanotubes (CNT) in an MgO layer, as essentially a protective layer of a plasma display panel. Document 6, however, is a PX document that was disclosed as a Japanese Laid-Open Patent Application on September 26, 2003, which is after the priority date of the present application (November 22, 2002) claimed under Paris Convention priority rights. Also, the basic application (JP 2002-340027) filed under the priority date of the present application discloses including CNTs in the protective layer. The priority rights claim under the Paris Convention is, therefore, effective with respect to at least a protective layer including CNTs in the present application. Furthermore, there is no corresponding US application for Document 6.

It is clear according to the above points that Document 6 is ineligible as a cited document for the invention of the amended claims.

Finally, Document 7 (JP 11-238462) discloses a technique for a plasma display panel in which “insular float electrodes” are formed on a dielectric layer, and a protective layer covers the insular float electrodes and dielectric layer. In contrast, the inventions of amended Claim 1, and dependent Claims 9-13, 15 and 16 recite a protective layer in which both the first and second materials are exposed to the discharge space. The present invention, therefore, has a large difference from the structure of Document 7 with regard to this point. Hence, the technique disclosed in Document 7 does not constitute a cited document for the present invention.

In light of the differences in the above-mentioned structures, it would be extremely difficult for a person skilled in the art and having common knowledge in this art to arrive at the

present invention which improves discharge efficiency by exposing the first and second materials of different electron emission properties in the protective layer to the discharge space. Hence, the present invention has an inventive step over documents 1 to 7 with respect to this point.

The applicant therefore requests accelerated examination of the present application.

It is believed that applicant has satisfied the requirements for the request for Petition to Make Special and if there are any questions with regards to this matter, the undersigned attorney would appreciate a telephone conference and can be reached at the phone number listed below.

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as First Class Mail in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on August 23, 2006.

By: Sharon Farnus

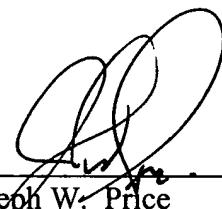


Signature

Dated: August 23, 2006

Very truly yours,

**SNELL & WILMER L.L.P.**



Joseph W. Price  
Registration No. 25,124  
600 Anton Boulevard  
Suite 1400  
Costa Mesa, CA 92626  
Telephone: (714) 427-7420  
Facsimile: (714) 427-7799

## PASTE FOR FORMING PROTECTIVE FILM FOR DIELECTRIC

**Patent number:** JP9208851  
**Publication date:** 1997-08-12  
**Inventor:** TAKATANI KAZUKI; KOIWA ICHIRO; MITA MITSURO; KANEHARA TAKAO  
**Applicant:** SHINTO PAINT CO LTD;; OKI ELECTRIC IND CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** C09D1/00; C03C17/25; C04B35/00; C09D5/25; H01J9/02; H01J11/02  
- **european:**  
**Application number:** JP19960037494 19960130  
**Priority number(s):** JP19960037494 19960130

### Abstract of JP9208851

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a paste which is easy to handle and can form an MgO dielectric protective film having excellent properties on a plasma display panel by using a combination of a magnesium salt of an organic acid with a magnesium alkoxide in a specified ratio as an MgO precursor. **SOLUTION:** This paste comprises MgO particles, an MgO precursor which forms an MgO binder when fired, and an additive comprising organic substances. The MgO precursor used is a combination of a magnesium salt of an organic acid with 5-98wt.% (in terms of MgO) magnesium alkoxide. The organic acid which constitutes the magnesium salt of the organic acid of the MgO precursor is desirably a 7-12C aliphatic monocarboxylic acid or alicyclic monocarboxylic acid. The magnesium alkoxide of the MgO precursor is desirably represented by the general formula:  $(RO)_2Mg$  (wherein R is methyl, ethyl or propyl). The purity of the MgO precursor is desirably 99.95% (in terms of Mg) or above, and the purity of MgO particles is desirably 99.95% or above.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-208851

(43)公開日 平成9年(1997)8月12日

| (51)Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号  | 序内整理番号 | F I          | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|--------------|--------|
| C 09 D 1/00              | P C J |        | C 09 D 1/00  | P C J  |
| C 03 C 17/25             |       |        | C 03 C 17/25 | A      |
| C 04 B 35/00             |       |        | C 09 D 5/25  | P Q Y  |
| C 09 D 5/25              | P Q Y |        | H 01 J 9/02  | F      |
| H 01 J 9/02              |       |        | 11/02        | B      |

審査請求 未請求 請求項の数 6 FD (全 8 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願平8-37494

(22)出願日 平成8年(1996)1月30日

(71)出願人 000192844

神東塗料株式会社

兵庫県尼崎市南塚口町6丁目10番73号

(71)出願人 000000295

沖電気工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号

(72)発明者 高谷 和樹

兵庫県尼崎市南塚口町6丁目10番73号

神東塗料株式会社内

(72)発明者 小岩 一郎

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気  
工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 安達 光雄 (外2名)

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 誘電体保護膜形成用ペースト

(57)【要約】

【課題】 取り扱い易く、PDPのパネル特性として実用上望ましい膜強度と電気特性を得るのに適したMgO誘電体保護膜を形成できる誘電体保護膜形成用ペーストを提供する。

【解決手段】 MgO粒子、焼成によりMgOバインダーを生じるMgO前駆体、及び有機物からなる添加剤を含有して成る誘電体保護膜形成用ペーストにおいて、MgO前駆体として有機酸MgとMgアルコキシドを併用することを特徴とする誘電体保護膜形成用ペースト。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $MgO$ 粒子、焼成により $MgO$ バインダーを生じる $MgO$ 前駆体、及び有機物からなる添加剤を含有して成る誘電体保護膜形成用ペーストにおいて、 $MgO$ 前駆体として、有機酸 $Mg$ に対し、 $Mg$ アルコキシドを $MgO$ 換算で5~98重量%併用していることを特徴とする誘電体保護膜形成用ペースト。

【請求項2】  $MgO$ 前駆体の有機酸 $Mg$ を構成する有機酸が、炭素数7~12の脂肪族モノカルボン酸、又は脂環式モノカルボン酸であることを特徴とする請求項1記載の誘電体保護膜形成用ペースト。

【請求項3】  $MgO$ 前駆体の $Mg$ アルコキシドの一般式 $(RO)_2Mg$ においてRがメチル基、エチル基、ブロビル基であることを特徴とする請求項1記載の誘電体保護膜形成用ペースト。

【請求項4】  $MgO$ 前駆体の純度が、 $Mg$ 換算で99.95%以上であることを特徴とする請求項1記載の誘電体保護膜形成用ペースト。

【請求項5】  $MgO$ 粒子の純度が、99.95%以上であることを特徴とする請求項1記載の誘電体保護膜形成用ペースト。

【請求項6】  $MgO$ 粒子の平均粒径が、0.1 $\mu m$ が70~80重量%、0.05 $\mu m$ が30~20重量%であることを特徴とする請求項1記載の誘電体保護膜形成用ペースト。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、プラズマディスプレイパネルの誘電体保護膜を、塗布熱分解法により形成するための誘電体保護膜形成用ペーストに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、交流型のプラズマディスプレイパネル（以下、PDP）において、放電のための電極を誘電体で覆い、さらに放電による誘電体の損傷を防止するために、誘電体表面を誘電体保護膜で覆うことが行われている。

【0003】 高価で複雑な装置の必要がなくしかも簡単な工程で誘電体保護膜を形成できる方法として、塗布熱分解法がある。例えば有機溶剤に可溶なアルカリ土類金属化合物を含有する、透明皮膜形成用ペースト（特開昭58-135155）、アルカリ土類金属含有有機化合物を誘電体に塗布熱分解して金属酸化物から成る保護層を形成する、誘電体保護層の形成方法（特開平6-162920）、誘電体層に $Mg$ などの金属アルコキシドを塗布熱分解し、金属酸化物保護膜を被覆したPDPパネル（特開平6-220372）、アルカリ金属酸化物粒子と、 $Al$ 、 $Si$ 、 $Ti$ 、 $Zr$ など金属有機化合物からなる誘電体保護剤（特開平6-316671）、AC型PDPパネルの陰極及び誘電体層を金属酸化物保護膜を

被覆するようにしたPDPパネル（特開平7-14516）など多数が提案されている。

【0004】 アルカリ土類金属酸化物からなる誘電体保護膜は、PDPのパネル特性を向上できるという利点がある（例えば放電開始電圧及び放電維持電圧を低減できる）。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら上述した従来技術において誘電体保護膜の形成に用いる金属アルコキシドはゲル化し易く、従って金属アルコキシドの生成過程中或いはペースト作製中にゲル化して、金属アルコキシドの印刷がしにくくなる。

【0006】 また上述した従来技術において有機酸アルカリ土類金属塩を用いて誘電体保護膜を形成する場合、1回の印刷及び熱分解により膜厚0.5 $\mu m$ 以上の誘電体保護膜を形成すると、誘電体保護膜が剥離し易くなる。従って剥離を回避しつつ誘電体保護膜を形成するためには、1回の印刷及び熱分解により形成する誘電体保護膜の膜厚を0.1~0.2 $\mu m$ 程度に抑える必要がある。一方、誘電体保護膜として十分な機能を得るために、誘電体保護膜の最終的な膜厚を5~15 $\mu m$ 程度にする必要がある。従って実用上望まれる膜厚の誘電体保護膜を形成するには工程数が増加する。

【0007】 そこで印刷し易くまた実用に適した膜厚の誘電体保護膜をより少ない工程数で形成できるペーストとして、 $MgO$ 粉末、ブチルカービトール、エチセルロースなどを主成分とするペーストが用いられることがある。しかしながらこのペーストで形成した誘電体保護膜では、放電開始電圧及び放電維持電圧が高くなり、実用上望ましい放電特性を得ることが難しい。

【0008】 また $MgO$ バインダーを生じる有機酸 $Mg$ を構成する有機酸は、炭素数が少ない方が望ましいが、炭素数が6以下の有機酸単独からなる有機酸 $Mg$ である場合は、塗布熱分解法により形成される $MgO$ 膜は誘電体に付着しない。

【0009】 さらに $MgO$ バインダーを生じる有機酸 $Mg$ をペーストに用いた場合、塗布熱分解法により形成された誘電体保護膜である $MgO$ 膜は、膜質が柔らかく、僅かの外的な力で損傷し易い。

【0010】 この発明はかかる従来技術の現状に鑑み創案されたものであり、その目的とするところは、取り扱い易く、PDPのパネル特性として実用上望ましい膜強度と電気特性を得るのに適した $MgO$ 誘電体保護膜を形成できる誘電体保護膜形成用ペーストを提供することにある。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は上記目的を達成するため、 $MgO$ 粒子、焼成により $MgO$ バインダーを生じる $MgO$ 前駆体、及び有機物からなる添加剤を含有して成る誘電体保護膜形成用ペーストについて銳意

検討した結果、MgO前駆体として、有機酸Mgに対し、Mgアルコキシドを併用することを見出しう、本発明の完成に至った。即ち、本発明は、MgO粒子、焼成によりMgOバインダーを生じるMgO前駆体、及び有機物からなる添加剤を含有して成る誘電体保護膜形成用ペーストにおいて、MgO前駆体として、有機酸Mgに対し、MgアルコキシドをMgO換算で5~9.8重量%併用していることを特徴とする誘電体保護膜形成用ベーストである。

【0012】本発明によれば、MgO前駆体及び添加剤はそれぞれ有機物であり、これら有機成分はペーストを塗布乾燥、或いは焼成させた際に気化或いは熱分解して雰囲気中へと散逸する。従ってMgO前駆体ペーストの塗布乾燥及び焼成によりMgと有機成分とに分解し、その後の加熱による酸化でバインダーとなるMgOが生成される。そのことによりMgO粒子とMgOバインダーとから成る誘電体保護膜を形成でき、この誘電体保護膜はMgOを主成分としているので、PDPのパネル特性、例えば放電開始電圧、放電維持電圧或いは発光効率として、実用上望まれる特性を得るのに適している。

【0013】さらに本発明において有機酸Mgのみを、MgO前駆体とした場合ゲル化しにくいペーストを得ることができるが、ペーストの塗布熱分解において気化、或いは熱分解により散逸する有機物の影響で形成された誘電体保護膜の膜質は柔らかく、僅かの外的な力で損傷し易くなる。一方MgアルコキシドのみをMgO前駆体とした場合、加水分解によるゲル化を生じ易く取り扱いが限定されるが、塗布熱分解により、堅く、物理強度のあるMgO膜が形成される。

【0014】従って本発明においてMgO前駆体として有機酸MgとMgアルコキシドを併用する目的は、ゲル化しにくいが、強度の劣るMgO保護膜を形成する有機酸Mgと、ゲル化し易く扱いにくいが、堅い膜質のMgO膜を形成するMgアルコキシドを併用することにより、取り扱い易く強度のあるMgO膜を形成することが出来る誘電体保護膜前駆体ペーストを提供することにある。

【0015】本発明において用いる有機酸Mgを構成するアシル基、本発明において用いるMgアルコキシドを構成するアルコキシ基などの有機成分は、MgO膜には必要のない成分であるが、MgO前駆体ペーストの塗布、乾燥工程において均一なMgO前駆体乾燥膜を形成するためには重要な成分である。従ってそれらの有機成分はMgO前駆体乾燥膜を形成後の熱分解工程では、雰囲気中へ完全に散逸することが望ましい。従ってMgO前駆体ペーストに用いる有機酸Mgは、構成する有機酸の分子量は小さな方が有機酸Mg中の有機成分は少なく、Mg含有量が高くなるので望ましい。

【0016】有機酸Mgを構成する有機酸は、例えばカブロン酸、カフリル酸、カフリン酸、オクチル酸、セカ

ノイック酸、ネオデカン酸、ネオヘプタン酸、ネオノナン酸、或いはN-ヘプタノイック酸などの炭素数7~12の脂肪族モノカルボン酸を、単独或いは2種類以上のものを併用して用いることができる。また炭素数6以下の例えば酢酸、プロピオン酸などを炭素数7以上のものに混合して用いることも可能である。平均炭素数が6以下のアシル基からなる有機酸を出発原料にした有機酸Mgを用いたMg前駆体ペーストは、塗布熱分解して形成したMgO膜が誘電体に付着しにくい欠点があり、逆に炭素数が12以上のアシル基からなる有機酸を出発原料にした有機酸Mgは粉末状であり、有機溶剤に対する溶解性が悪いため、それをMgO前駆体として用いてもPDPのパネル特性を満足するようなMgO保護膜は得られない。

【0017】次に有機酸Mgを構成する有機酸が脂環式カルボン酸、例えばナフテン酸である場合、それらは炭素数7~12の脂肪族モノカルボン酸より分子量が大きいため、有機酸Mg中のMg含有量は低くなり、有機成分は多くなる。従ってそれらの有機酸MgをMg前駆体として用いると、焼成により均一なMgO膜を得られ易いが、得られるMgO膜は嵩高く強度のない膜になりやすい。そのため本発明で用いるMgアルコキシドの量を、炭素数7~12の脂肪族モノカルボン酸Mgを用いる場合より多く用いることにより、炭素数7~12の脂肪族モノカルボン酸Mgを用いた場合と同等のMgO膜を形成することが出来る。

【0018】本発明における有機酸MgとMgアルコキシドの混合割合は、有機酸Mgに対し、Mgアルコキシドの混合割合がMgO換算で5~9.8重量%にすることが望ましく、Mgアルコキシドが有機酸Mgに対し、5重量%未満であると、MgO前駆体ペーストを塗布熱分解によって形成されるMgO膜の膜質は柔らかく、例えば指で擦るのみで指先にMgOの粉末が付着する。

【0019】一方Mgアルコキシドに対し、有機酸Mgの混合割合が2重量%未満の場合は、MgO前駆体としてMgアルコキシドを単独で用いた場合のゲル化し易さを改良することができないため、2重量%以上にする必要がある。用いるMgアルコキシドは市販のものでも差し支えないが、PDPのパネル特性をより実用に適したものとするためには、Mg換算で純度99.95%以上のものからなるMgアルコキシドが望ましい。

【0020】PDPのパネル特性をより実用に適したものとするためには、不純物が少なく結晶性の良好な(すなわち非晶質部分の少ない)誘電体保護膜を形成することが望まれる。このためには高純度(純度99.95%以上)MgO粒子を用い、このMgO粒子を種結晶としてMgOバインダーを結晶成長させるのが好ましい。

【0021】MgO粒子のなかでも気相法により形成したMgO粒子を用いるのが特に好適である。気相法により形成したMgO粒子は、純度が高く結晶性が良好であ

りしかも粒子表面が比較的平滑であるという特性を有し、このような特性を有するMgO粒子を種結晶として、MgOバインダーを結晶成長させることにより、より良好な結晶性を有するMgOバインダーを得ることができる。

【0022】本発明は、この点にも着目して成されたものであり、本発明の好ましい態様ではMgO粒子を高純度MgO粒子とし、さらにMgO前駆体ペーストに用いる有機酸Mg及びMgアルコキシドの純度もMg換算で99.95%以上の高純度であることを特徴とする。そのことによりPDPパネルの誘電体保護膜とした場合、放電開始電圧や放電維持電圧が低いMgO膜を形成する、MgO前駆体ペーストにすることが出来る。

【0023】さらにPDPのパネル特性をより実用に適したものとするという観点からは、焼成して得た誘電体保護膜において、MgO粒子の粒径がどのようなものが適しているかという点も重要である。

【0024】本発明は、この点にも着目して成されたものであり、本発明の好ましい態様ではMgO粒子の平均粒径が、0.1μmが70～80重量%、0.05μmが30～20重量%である。

【0025】MgO粒子100重量%に対し、0.1μmが80重量%より多く、0.05μmが20重量%より少なく、或いは0.1μmが70重量%より少なく、0.05μmが30重量%より多い場合は放電開始電圧及び放電維持電圧を実用に適した程度まで低減できない。またMgO粒子径が0.6μm以上のもののみを用いた場合は、発光効率が著しく低下するため好ましくない。

【0026】さらに本発明の好ましい態様では、MgO粒子100重量%に対してMgOバインダー5～20重量%（5重量%以上20重量%以下）を生じる割合で、MgO粒子とMgO前駆体とを混合する。

【0027】MgO粒子100重量%に対し5重量%未満のMgOバインダーしか生じない場合には、放電開始電圧及び放電維持電圧が高くなり実用上好ましくないが、粒子100重量%に対し5重量%以上のMgOバインダーを生じるようにすれば、放電開始電圧及び放電維持電圧を実用に適した程度まで低減できる。

【0028】またMgO粒子100重量%に対し20重量%を越える割合でMgOバインダーを生じるようにしても、放電開始電圧及び放電維持電圧の低減効果は、20重量%以下のMgOバインダーを生じるようにした場合とほとんど変わらない。しかも粒子はMgOバインダーの結晶成長に寄与する種結晶としても機能するものであるから、結晶性の良好なMgOバインダーを得るために、単位体積当たりのMgO前駆体における粒子含有量が極端に減少するのは好ましくない。従って放電開始電圧及び放電維持電圧を実用に適した程度まで低減しつつ、結晶性の良好なMgOバインダーを得るのに十分な

粒子含有量を確保するには、MgO粒子100重量%に対し20重量%以下のMgOバインダーを生じる割合で、MgO粒子とMgO前駆体とを混合するのが好ましい。

【0029】MgO前駆体ペーストは、塗布するまでは安定な状態を保ち、塗布乾燥後は硬化することが望ましい。Mgアルコキシドは空気中の水分で分解してゲル化し易いため、Mgアルコキシドが主体になるMgO前駆体ペーストの安定性は悪くなる。しかしMgアルコキシドに対し有機酸Mgを2～95重量%の範囲で併用することにより安定性を改良することが出来る。

【0030】Mgアルコキシドは単にMgO前駆体ペースト中に分散しているだけでなく、溶剤に膨潤或いは溶解していることが望ましい。従ってMgアルコキシドの一般式 $(RO)_2Mg$ のR、すなわちアルキル基がメチル基、エチル基、プロピル基が望ましく、炭素数が多くなるに従って溶剤溶解性が悪くなり、MgO前駆体ペーストに用いると均一なMgO膜の形成が困難になる。

【0031】MgO前駆体ペーストに用いる溶剤としては、有機酸Mg、Mgアルコキシドが溶解或いは膨潤するものであれば特に制限はないが、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、シクロヘキサン、エチレングリコール、2,4-ペンタジオノ、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テルピネオールなどを用いることが出来る。

【0032】MgO前駆体ペーストの作製方法に特に制限はなく、前記溶剤のうち、單一或いは2種類以上の混合溶剤に有機酸Mgを溶解後、MgO粒子、Mgアルコキシド、増粘剤としてのエチルセルロースなどを混合し、ロールミル、サンドグラインドミル、或いはホモジナイザーなどの分散機で作製することが出来る。エチルセルロースなどの増粘剤や溶剤の種類とその量は必要に応じ変えることが出来る。

【0033】溶剤にMgO粒子を分散後、有機酸を添加してMgOと有機酸を反応し、MgO粒子、有機酸Mg、溶剤からなるペーストを形成後、Mgアルコキシド、エチルセルロースなどの増粘剤を添加した後、ロールミル、サンドグラインドミル、或いはホモジナイザーなどの分散方法のうち適当な方法で分散するMgO前駆体ペーストの作製方法は、有機酸に対しMgOは理論化50学量的に過剰である。すなわち有機酸1モルに対し、

MgOは1.4モルは反応することが可能になる。従つてこの方法でMgO前駆体ペーストを作製する場合は、通常の有機酸Mgを用いる場合に比較し、有機酸は40%少なくすることが可能になるため、塗布熱分解して得られるMgO膜は緻密になりMgO前駆体としては望ましい。

## 【0034】

【実施例】本発明の優位性を以下の実施例によって説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、表の配合比は重量による。

## 実施例 1

MgO粒子として試薬（純度98%）、MgO前駆体としてMgエトキシド（試薬）及び有機酸Mg、溶剤としてブチルカービトール、増粘剤としてエチルセルロースを用い、表-1の配合比で三本ロールミルを用いてペー

\*ストを作製した。そのペーストを厚さ50μm、幅8mmのアブリケータを用い、幅15mm、厚さ1.5mmのソーダライムガラスに塗布し、150°Cで15分間乾燥した。その後電気炉に入れ、1分間に10°Cの割合で550°Cに昇温し、10分保持後冷却した。冷却後形成されたMgO膜の堅さを調べた結果は、表-1のとおり何れも良好であったが、ペーストをオープンで25°Cで関係湿度75%の雰囲気に2日間静置したところ、MgO前駆体がMgエトキシド単独のNo.6（比較例）はゲル化した。またMgエトキシドの含有量が少ないNo.7（比較例）は、粘度上昇は認めなかったが、形成したMgO膜は柔らかく、簡単に拭き取れる状態であった。

## 【0035】

## 【表1】

\*

表-1

| 原料          |                         | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6<br>比較例 | 7<br>比較例 |
|-------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|----------|
| 混<br>合<br>比 | 有機酸Mg                   | 95    | 50    | 2     | 50    | 50    | 0        | 98       |
|             | Mgエトキシド                 | 5     | 50    | 98    | 50    | 50    | 100      | 2        |
|             | Mgエトキシド<br>(Mg 20.8%含有) | 0.5   | 4.8   | 9.2   | 5.0   | 5.0   | 9.4      | 0.2      |
|             | オクチル酸Mg<br>(Mg 7%含有)    | 26.5  | 14.0  | 0.6   | —     | —     | —        | 27.4     |
|             | バーサチック酸Mg<br>(Mg 4%含有)  | —     | —     | —     | 24.4  | —     | —        | —        |
|             | ナフテン酸Mg<br>(Mg 3%含有)    | —     | —     | —     | —     | 32.6  | —        | —        |
|             | MgO (0.1μ)              | 23.2  | 23.2  | 23.2  | 23.2  | 23.2  | 23.2     | 23.2     |
|             | ブチルカービトール               | 102.0 | 102.0 | 132.0 | 102.0 | 102.0 | 150.0    | 150.0    |
|             | エチルセルロース                | 10.0  | 7.0   | 5.0   | 10.0  | 10.0  | 10.0     | 10.0     |
| (合計)        |                         | 162.2 | 151.0 | 170.0 | 164.6 | 172.8 | 192.6    | 162.2    |
| 結<br>果      | MgO膜の堅さ<br>(注1)         | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○        | ×        |
|             | ペーストの安定性<br>(注2)        | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ×        | ○        |

(注1) MgO膜の堅さ：指で撫でた時のMgO膜の損傷の有無を調べた。

評価：○（良好）、△（指にMgOが付着）、×（MgO膜が損傷）

(注2) ペーストの安定性：25°C/相対湿度75%雰囲気で、オープンで30日間静置した後の見かけの粘度変化を調べた。

評価：○（変化なし：良好）、×（粘度変化大：増粘）

## 【0036】実施例 2

MgO粒子として気相法によるMgO超微粒子（純度99.98%）と、MgO前駆体としてオクチル酸Mg（MgOとしての純度99.99%）及びMgエトキシド（MgOとしての純度99.99%）、溶剤としてブチルカービトール、増粘剤としてエチルセルロースを用い、表-2の配合比で三本ロールミルを用いてペーストを作製した。

【0037】図1に実施例2のペーストを用いて作製したAC-PDPの構造を、概略的に斜視図で示す。図1のAC-PDP10は面放電型のPDPであって、このPDP10の背面板12には、表示電極14、誘電体16及び誘電体保護膜18を順次に形成してある。表示電極14はAlベースト（エンゲルハルド社製 A-3725）を用いて形成したAl厚膜、誘電体16は誘電体50ペースト（奥野製薬工業社製 G3-0496）を用い

て形成した誘電体厚膜、誘電体保護膜18は実施例2のベーストにより形成したMgO膜である。

【0038】またPDP10の前面板20には、蛍光体層22及び隔壁（図示せず）を順次に形成してある。蛍光体22は $Zn_2SiO_4$  : Mnを含有する蛍光体ベースト（化成オプトニクス社製 P1-G1）を用いて形成した緑色蛍光体層であり、隔壁はガラスベースト（デュポン社製 9741）を用いて形成した。

【0039】そしてこれら背面板12及び前面板20の

10

\* 間の放電空間24に、放電ガスとしてHe-5%Xeガスを500 Torr封入して、PDP10を20KHzで駆動して行った、放電開始電圧 $V_f$  [V]、放電維持電圧 $V_s$  [V]、輝度 [cd/m<sup>2</sup>]、1セル当たりの放電維持電流 [ $\mu A/cell$ ] 及び発光効率 [lm/W]などのパネル特性を実験的に調べた結果を表-2に示す。

【0040】

\* 【表2】

表-2

| No.              |                            | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    |
|------------------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 配<br>合           | Mgエトキシド<br>(Mg20.8%含有)     | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   |
|                  | オクチル酸Mg<br>(Mg 7%含有)       | 25.0  | 25.0  | 25.0  | 25.0  | 25.0  | 25.0  |
|                  | MgO (0.1 $\mu m$ )         | 23.2  | 14.0  | 16.3  | 18.0  | 21.0  | —     |
|                  | MgO (0.05 $\mu m$ )        | —     | 9.2   | 6.9   | 5.2   | 2.2   | 23.2  |
|                  | ブチルカーピトール                  | 102.0 | 102.0 | 102.0 | 102.0 | 102.0 | 102.0 |
|                  | エチルセルロース                   | 10.0  | 10.0  | 10.0  | 10.0  | 10.0  | 10.0  |
| (合計)             |                            | 161.2 | 161.2 | 161.2 | 161.2 | 161.2 | 161.2 |
| 試<br>験<br>結<br>果 | 放電開始電圧<br>$V_f$ [V]        | 293   | 279   | 246   | 250   | 283   | 286   |
|                  | 放電維持電圧<br>$V_s$ [V]        | 257   | 263   | 225   | 228   | 265   | 271   |
|                  | 放電維持電流<br>[ $\mu A/cell$ ] | 8.33  | 8.87  | 8.89  | 8.90  | 8.93  | 9.20  |
|                  | 発光効率 [lm/W]                | 1.277 | 1.330 | 1.606 | 1.524 | 1.322 | 1.287 |
|                  | 輝度 [cd/m <sup>2</sup> ]    | 1013  | 990   | 1023  | 985   | 956   | 1030  |

【0041】表-2から理解できるように、No. 10及び11の放電開始電圧 $V_f$  [V]の平均値は、No. 8及び13の平均値より41Vも低くなっています。またNo. 10及び11の放電維持電圧 $V_s$  [V]の平均値は、No. 8及び13の平均値よりも42V低くなっています。そのためNo. 10及び11の発光効率 [lm/W]は、No. 8及び13より1.2倍に高くなっています。このように低電圧で明るくすることが出来ることは、PDP用

30 保護膜の機能としては非常に好ましい。

【0042】実施例 3

No. 14及び15を表-3の配合比で実施例2と同じ方法でベーストを作製した。パネル特性の試験は、実施例2と同じ方法で行った。その結果は表-3に示すとおりである。

【0043】

【表3】

表-3

| No.  |                         | 14       | 15     |
|------|-------------------------|----------|--------|
| 条件   | Mg換算Mgの純度<br>(注1)       | 99.95%以上 | 99.0%  |
|      | MgOの平均粒子径               | 0.1 μm   | 0.1 μm |
| 配合   | Mgエトキシド<br>(Mg 20.8%含有) | 1.0      | 1.0    |
|      | オクチル酸Mg<br>(Mg 7%含有)    | 25.0     | 25.0   |
|      | MgO                     | 23.2     | —      |
|      | MgO (市販品)               | —        | 23.2   |
|      | ブチルカービトール               | 102.0    | 102.0  |
|      | エチルセルロース                | 10.0     | 10.0   |
| (合計) |                         | 161.2    | 161.2  |
| 試験結果 | 放電開始電圧<br>Vf [V]        | 286      | 340    |
|      | 放電維持電圧<br>Vs [V]        | 275      | 297    |
|      | 放電維持電流<br>[μA/cell]     | 8.89     | 20.56  |
|      | 発光効率 [lm/W]             | 1.301    | 0.523  |
|      | 輝度 [cd/m <sup>2</sup> ] | 1013     | 1018   |

(注1) Mgエトキシド、及び有機酸Mgを含むMgの純度。

【0044】表-3から分かるように、ペーストに用いるMgO及びオクチル酸Mgから形成されるMgOの純度が高純度 (Mg換算で99.95%以上) である場合、すなわちNo. 14はNo. 15に比較して放電開始電圧V<sub>f</sub> [V]、放電維持電圧V<sub>s</sub> [V] 及び放電維持電流 [μA/cell] が大幅に低くなり、発光効率は大幅に向かう。

#### 【0045】

【発明の効果】 MgO粒子、焼成によりMgOバインダーを生じるMgO前駆体、及び有機物からなる添加剤を含有して成る誘電体保護膜形成用ペーストにおいて、有機酸MgのみをMgO前駆体とした場合、ゲル化しにくいペーストを得ることができるが、ペーストの塗布熱分解において気化、或いは熱分解により散逸する有機物の影響で形成される誘電体保護膜の膜質は柔らかく、僅かの外的な力で損傷し易くなる。一方MgアルコキシドのみをMgO前駆体とした場合、加水分解によるゲル化を

生じ易く取り扱いが限定されるが、塗布熱分解により、堅く、物理強度のあるMgO膜が形成される。

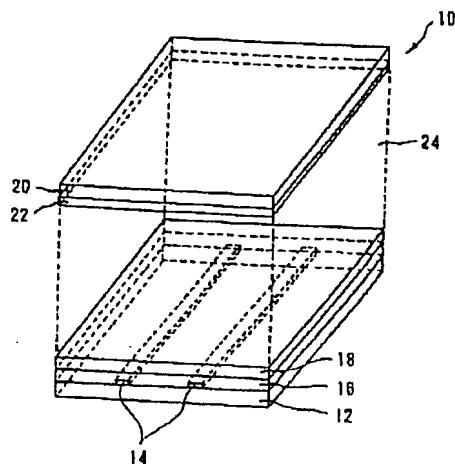
【0046】本発明により、ゲル化しにくいが柔らかい膜質のMgO膜を形成する有機酸Mgと、ゲル化し易く扱いににくいが、堅い膜質のMgO膜を形成するMgアルコキシドを併用することにより、取り扱い易く強度のあるMgO膜を形成することが出来る誘電体保護膜前駆体ペーストを提供することが可能になった。

【0047】またMg前駆体として、高純度Mgからなる有機酸Mg及びMgアルコキシドを用い、さらに高純度で粒径の異なるMgO粒子を用いたことにより、PDPパネルの誘電体保護膜とした場合、放電開始電圧や放電維持電圧が低く、より実用に適したMgO膜を形成することが可能になった。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例2のペーストを用いて作製したA-C-P-D-Pの構造を概略的に示したものである。

【図1】



|             |           |
|-------------|-----------|
| 10 : AC-PDP | 12 : 背面板  |
| 14 : 表示電極   | 16 : 桁電極  |
| 18 : 保護膜    | 20 : 前面板  |
| 22 : 蛍光体層   | 24 : 放電空間 |

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H01J 11/02

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

Y

C04B 35/00

(72)発明者 見田 充郎

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気  
工業株式会社内

(72)発明者 金原 隆雄

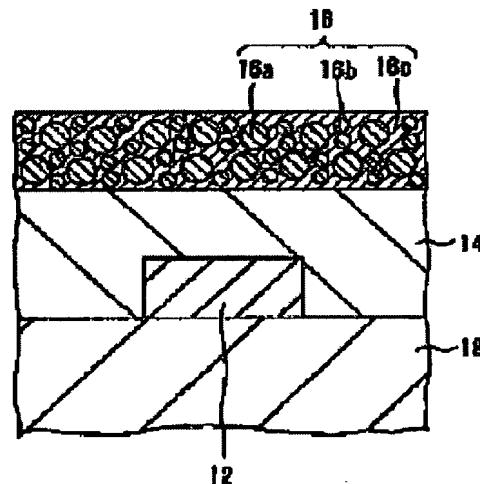
東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気  
工業株式会社内

## GAS DISCHARGE DISPLAY PANEL AND ITS PROTECTIVE FILM FORMING METHOD

**Patent number:** JP7192630  
**Publication date:** 1995-07-28  
**Inventor:** KOIWA ICHIRO; MITA MITSURO; SAKAMOTO KATSUAKI; KANEHARA TAKAO; TAKASAKI SHIGERU  
**Applicant:** OKI ELECTRIC IND CO LTD  
**Classification:**  
 - **international:** H01J9/24; H01J11/02  
 - **European:**  
**Application number:** JP19930331334 19931227  
**Priority number(s):** JP19930331334 19931227

### Abstract of JP7192630

**PURPOSE:** To provide a protective film suited for mass production further with a better panel characteristic obtained, in an AC type PDP.  
**CONSTITUTION:** An electrode, wall charge accumulating dielectric 14 and a protective film 16 are successively provided on a soda lime glass substrate 18. The protective film 16 is formed in a sintered body composed of MgO grains 16a, 16b of different grain size and an MgO binder 16c. A precursor of liquid phase serving as MgO by burning is used to form the binder 16c. Thus, mass production of the protective film 16 is facilitated. In the case of burning the precursor at a 580 deg.C or less temperature such as preventing a soda lime glass from being denatured, crystal grain density of the binder 16c is difficult to increase. However, since a grain size is different in grains 16a, 17b, distribution density of these grains in the protective film 16 can be increased. Accordingly, by forming these grains in a monocrystal grain, crystal grain density of the protective film 16 can be increased.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(51) Int.Cl.  
H 01 J 11/02  
9/24

識別記号 B  
内整理番号 B

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L (全9頁)

(21)出願番号 特願平5-331334

(22)出願日 平成5年(1993)12月27日

(71)出願人 000000295

沖電気工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号

(72)発明者 小岩 一郎

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気  
工業株式会社内

(72)発明者 見田 充郎

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気  
工業株式会社内

(72)発明者 坂本 勝昭

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気  
工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 大垣 孝

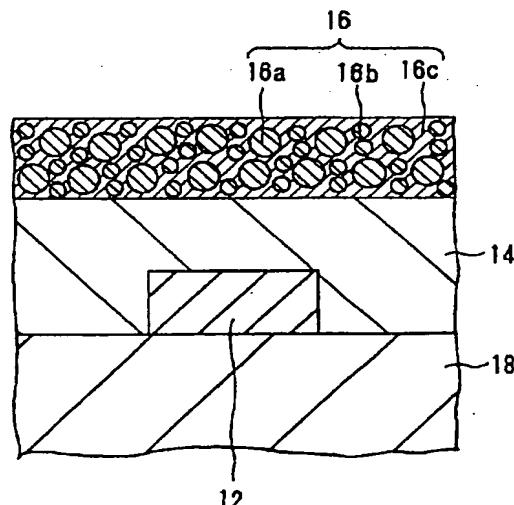
最終頁に続く

## (54)【発明の名称】ガス放電表示パネル及びその保護膜形成方法

## (57)【要約】

【目的】交流型PDPにおいて量産に適ししかもより良好なパネル特性の得られる保護膜を提供する。

【構成】ソーダライムガラス基板18上に順次に電極10、壁電荷蓄積用誘電体14及び保護膜16を設ける。保護膜16を、粒径の異なるMgO粒子16a、16bとMgOバインダー16cとから成る焼結体とする。焼成によりMgOとなる液相の前駆体を用いてバインダー16cを形成する。これにより保護膜16を量産し易くする。ソーダライムガラスが変質しないような580°C以下の温度で前駆体を焼成した場合、バインダー16cの結晶粒密度を高めることは難しい。しかしながら粒子16a、16bの粒径が異なるので保護膜16におけるこれら粒子の分布密度を高めることができ。従ってこれら粒子を単結晶粒子とすることにより、保護膜16の結晶粒密度を高めることができるので目的を達成できる。



16a : 粒径の大きな粒子  
16b : 粒径の小さな粒子  
16c : バインダー

実施例の要部断面図

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表示用ガス放電を形成するための第一及び第二電極と、前記第一及び第二電極を覆う壁電荷蓄積用誘電体と、該壁電荷蓄積用誘電体上に設けた保護膜とを備えて成る交流型ガス放電表示パネルにおいて、保護膜は粒径の大きな粒子と粒径の小さな粒子とこれら粒子を互いに結合するためのバインダーとを含んで成る焼結体であることを特徴とするガス放電表示パネル。

【請求項2】 請求項1記載のガス放電表示パネルにおいて、バインダーは粒子の構成元素と同じ種類の構成元素から成ることを特徴とするガス放電表示パネル。

【請求項3】 請求項1記載のガス放電表示パネルにおいて、粒子は単結晶粒子であることを特徴とするガス放電表示パネル。

【請求項4】 請求項1記載のガス放電表示パネルにおいて、粒子をMgO粒子及びバインダーをMgOバインダーとしたことを特徴とするガス放電表示パネル。

【請求項5】 交流型ガス放電表示パネルの電極を覆う壁電荷蓄積用誘電体上に保護膜を形成するに当り、粒径の大きな粒子と粒径の小さな粒子と焼成により固相バインダーとなる液相前駆体とを含んで成るペーストを調製し、

該ペーストを壁電荷蓄積用誘電体上に積層した後に焼成して保護膜を形成することを特徴とするガス放電表示パネルの保護膜形成方法。

【請求項6】 請求項5記載のガス放電表示パネルの保護膜形成方法において、固相バインダーは粒子の構成元素と同じ種類の構成元素から成ることを特徴とするガス放電表示パネルの保護膜形成方法。

【請求項7】 請求項5記載のガス放電表示パネルの保護膜形成方法において、粒子は単結晶粒子であることを特徴とするガス放電表示パネルの保護膜形成方法。

【請求項8】 請求項5記載のガス放電表示パネルの保護膜形成方法において、ペーストはMgO粒子と焼成によりMgO固相バインダーとなる液相前駆体とを含んで成ることを特徴とするガス放電表示パネルの保護膜形成方法。

【請求項9】 請求項8記載のガス放電表示パネルの保護膜形成方法において、液相前駆体は、マグネシウムジエトキシド、ナフテン酸マグネシウム、オクチル酸マグネシウム、マグネシウムジメトキシド、マグネシウムジn-ブロボキシド、マグネシウムジ-ブロボキシド及びマグネシウムジn-ブロキシドのなかから選択した1又は複数の物質を含んで成ることを特徴とするガス放電表示パネルの保護膜形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明はガス放電表示パネル特に交流型のガス放電表示パネルとその保護膜の形成方法

とに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、パネル厚を薄くしつつ大面積な表示画面を形成できるガス放電表示パネルが注目されている。ガス放電表示パネルは、その駆動方法に応じて直流型のものと交流型のものとに大別される。交流型のひとつとして、例えば文献1：テレビジョン学会技術報告IDY93-2(1993年1月)に開示されている面放電型ガス放電表示パネルがある。

【0003】 文献1のガス放電表示パネルにあっては、二本のサステイン電極を一対として複数対のサステイン電極を一方の基板上に並列配置し、これらサステイン電極上に順次に壁電荷蓄積用誘電体及び保護膜を設ける。他方の基板上には、複数のアドレス電極を並列配置し、各アドレス電極の間に隔壁を設けると共に各アドレス電極上に蛍光体層を設ける。そして一方及び他方の基板の電極形成面を向き合わせた状態で、これら基板を封着し、封着した基板間に放電ガスを封入する。保護膜は、壁電荷蓄積用誘電体をガス放電による損傷から守りこれによりパネル寿命を長くするためのものである。パネルの長寿命化のみならず放電開始電圧の低減にも適しているMgO膜を保護膜として用いる。

【0004】 この従来パネルでは、MgO保護膜を薄膜形成技術により形成しており、従って薄膜形成用の真空容器を必要とする。薄膜形成技術によれば、結晶粒密度が高くしかも膜厚方向に結晶性が均一なMgO保護膜を形成できる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ガス放電表示パネルの表示画面を大きくする場合は、大面積の基板が必要でありこの基板を収納できる大型の真空容器が必要となる。このため、真空装置のコストが非常に割高になる。

【0006】 そこでMgO粉末と焼成によりMgO固相バインダーとなる液相前駆体とを含むペーストを調製し、このペーストを焼成してMgO焼結体保護膜を形成する方法が考えられる。この保護膜は、その形成において真空容器が不要でありまたガス放電表示パネルを量産するのに適しているという利点を有する。保護膜をMgO焼結体とした場合、長寿命化や放電維持電圧の低減といったパネル特性を向上するためには、MgO焼結体保護膜の結晶粒密度を高めることが重要となる。

【0007】 ところでガス放電表示パネルの基板として一般にはソーダライムガラスを使用しており、従って基板の変形や変質を避けるためにはペーストの焼成温度を580℃程度以下に抑えることが必要となる。しかしながら、現状においては、液相前駆体に適していると考えられる物質を580℃以下で焼成すると、焼成温度が低いために結晶粒密度の充分に高いMgOバインダーを形成することは難しい。これに対し結晶粒密度の高い粒子

特に単結晶の粒子を作成することは比較的容易である。  
【0008】この発明はこのような点に鑑みて成されたものであり、量産に適ししかもより良好なパネル特性の得られるガス放電表示パネルとその保護膜の形成方法とを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため、この発明のガス放電表示パネルは、表示用ガス放電を形成するための第一及び第二電極と、第一及び第二電極を覆う壁電荷蓄積用誘電体と、壁電荷蓄積用誘電体上に設けた保護膜とを備えて成る交流型ガス放電表示パネルにおいて、保護膜は粒径の大きな粒子と粒径の小さな粒子とこれら粒子を互いに結合するためのバインダーとを含んで成る焼結体であることを特徴とする。

【0010】この発明のガス放電表示パネルの保護膜形成方法は、交流型ガス放電表示パネルの電極を覆う壁電荷蓄積用誘電体上に保護膜を形成するに当り、粒径の大きな粒子と粒径の小さな粒子と焼成により固相バインダーとなる液相前駆体とを含んで成るペーストを調製し、ペーストを壁電荷蓄積用誘電体上に積層した後に焼成して保護膜を形成することを特徴とする。

【0011】

【作用】この発明のガス放電表示パネルによれば、保護膜は粒径の大きな粒子と粒径の小さな粒子とを含む焼結体であるので、当該保護膜における粒子の分布密度を高めることができる。従ってこれら粒子の間を埋め込むバインダーの結晶粒密度を高めることができが難しい場合であっても、粒子の分布密度を高めることによって、保護膜全体にわたって結晶粒密度を高めることができる。

【0012】またこのガス放電表示パネルの保護膜形成方法によれば、前駆体は液相であるので、この前駆体と粒子とを混合することにより、粒子を、保護膜形成用のペースト中において凝集しないようにほぼ均一に分散させることができる。従ってこのペーストを焼成して保護膜を形成することにより、保護膜全体にわたって粒子が均一に分散した保護膜を形成できる。しかもペーストは粒径の大きな粒子と粒径の小さな粒子とを含むので、保護膜における粒子の分布密度を高めることができる。従って前駆体を焼成して形成した固相バインダーの結晶粒密度を高めることができが難しい場合であっても、保護膜全体にわたって結晶粒密度を高くすることができる。

【0013】

【実施例】以下、図面を参照し、発明の実施例につき説明する。尚、図面は発明が理解できる程度に概略的に示してあるにすぎず、従って発明を図示例に限定するものではない。

【0014】図1はガス放電表示パネルの実施例の要部構成を概略的に示す斜視図であって、この図においては、一方及び他方の基板を封着しないでこれらの電極形成面を対向させた状態を示す。また図2はこの実施例の

要部構成を拡大して概略的に示す断面図である。

【0015】この実施例のガス放電表示パネルは、図1にも示すように、表示用ガス放電を形成するための第一電極10及び第二電極12と、これら電極10及び12を覆う壁電荷蓄積用誘電体14と、この誘電体14上に設けた保護膜16とを備えて成る。保護膜16は、図2にも示すように、粒径の大きな粒子16aと粒径の小さな粒子16bとこれら粒子16a、16bとを互いに結合するためのバインダー16cとを含んで成る焼結体である。

【0016】この実施例では、交流型のうち面放電型のガス放電表示パネルを構成するものであって、第一電極10及び第二電極12を並列させて一方の基板18例えば背面板上に設け、これら電極10及び12をそれぞれ第一の方向Pに延在させる。第一電極10と第二電極12とを隣接配置して一对の電極対Tと成し、複数対の電極対Tを並列させて設ける。これら電極対T上に順次に、壁電荷蓄積用誘電体14及び保護膜16を設ける。第一及び第二電極10及び12を例えばストライプ状の電極とする。

【0017】さらに第三電極20とバリアリブ22とを、他方の基板24例えば前面板上に設ける。第三電極20を、平面的に見て第一の方向Pと交差する第二の方向Q、ここでは第一の方向Pと直交する第二の方向Qに延在させる。そして複数個の第三電極20を並列配置し、隣接する第三電極20の間にバリアリブ22を配置する。第三電極20を例えばストライプ状の電極、またバリアリブ22を例えばストライプ状のリブとする。さらに蛍光体26を各第三電極20毎に分離して第三電極20上に設ける。赤、緑及び青色の蛍光を発する3種類の蛍光体26を所定の配置関係で配置する。

【0018】一方の基板18と他方の基板22とを、図1に示すように電極形成面を向き合わせ、これら基板18、22の周辺部分を図示しない封止材で封着する。封着した基板18、22間の放電空間に放電ガスを封入する。

【0019】第一電極10及び第二電極12はサステイン電極である。これら電極10及び12を介して放電ガスに交流を流して表示発光のためのプラズマ放電を発生させ或は維持する。対を成す電極10及び12の間に電位差を与えると、壁電荷蓄積用誘電体14の作用により保護膜16上に壁電荷が生じ、この壁電荷が交流となつて放電ガスを流れる。プラズマ放電で生じた紫外線により蛍光体26を励起発光させる。第三電極20はアドレス電極であって、この電極20を利用することにより表示発光用のプラズマ放電を画素毎に選択的に形成する。バリアリブ22は各画素毎に放電空間を分離して誤放電を防止するためのものである。

【0020】保護膜16は壁電荷蓄積用誘電体14のスパッタを防止するためのものである。ここでは、保護膜

16の粒子16a、16bをMgO粒子とする。これは、MgOが耐スバッタ性に優れるのみならず放電開始電圧をも低減でき、現状では、MgOが最適であると考えられるからである。耐スバッタ性のある保護膜16を構成できるのであれば保護膜16の粒子16a、16bの構成元素とバインダー16cの構成元素とは種類が異なっても良いが、ここでは、バインダー16cの構成元素を粒子の構成元素と同じ種類とし從ってバインダー16cをMgOバインダーとする。尚、粒子16a、16b及びバインダー16cをMgO以外のものとしても良い。

【0021】焼成によりMgOバインダー16cを生成するMgO前駆体としては、例えば、マグネシウムジエトキシド、ナフテン酸マグネシウム、オクチル酸マグネシウム、マグネシウムジメトキシド、マグネシウムジn-ブロボキシド、マグネシウムジi-ブロボキシド、或はマグネシウムジn-ブトキシドを含む前駆体が考えられる。このほか市販のMgO前駆体もある。これら現状において考えられるMgO前駆体は、580℃以下の焼成温度で焼成した場合、結晶粒密度の高いMgOバインダー16cを生成することが難しい。しかし基板18、24として一般に用いられるソーダライムガラスの変質等を考慮すると焼成温度は580℃以下とすることが望まれる。

【0022】これに対し、保護膜16は粒径の大きな粒子16aと粒径の小さな粒子16bとを含むので、保護膜16における粒子16a、16bの分布密度を高めることができる（例えば文献：「粉体 理論と応用」久保喜一郎他編 改訂二版 丸善株式会社 p33.8～340 参照）。従って結晶粒密度の高い粒子、特に単結晶粒子を保護膜16の粒子16a、16bとして用いることにより、バインダー16cの結晶粒密度を高めることができ難くても、保護膜16の結晶粒密度を高めることができる。

【0023】そして単結晶粒子のMgO粒子16a、16bを手に入れることは比較的に容易である。例えば、マグネシウム(Mg)蒸気と酸素(O<sub>2</sub>)との気相酸化反応により、それぞれ独立した単結晶のMgO粒子を生成できる。この方法は気相法と称され、気相法によれば、粒子径を100～2500オングストローム（以下、オングストロームを符号A°で表す）の範囲で任意好適に調製できる。ここでは例えば粒径1000A°のMgO粒子16aと粒径500A°のMgO粒子16bとを用い従って粒径の異なる2種類の粒子16a、16bを用いるが、保護膜16を構成する粒子として、互いに粒径の異なる3種類以上の粒子を用いるようにしても良い。従って互いに粒径の異なる3種類以上の粒子を用いる場合に、これら粒子のなかから選んだ2種の粒子において一方の粒径が大きく他方の粒径が小さければ良い。

【0024】図3はガス放電表示パネルの保護膜形成方法の実施例の説明に供する工程図である。この実施例では、図1のガス放電表示パネルが備える保護膜16を作成する例につき説明する。

【0025】まず、交流型ガス放電表示パネルの一方の基板18上に表示発光用のガス放電を形成するための電極10、12を形成し、然る後、これら電極10、12を被覆する壁電荷蓄積用誘電体14を形成する。

【0026】この実施例では、基板18としてソーダライムガラスを用意する。そして基板18上にAg-Pd合金の粒子と鉛ガラスバインダーとを含んで成る厚膜ペースト(Ag-Pd合金厚膜ペースト)を積層し、然る後、このペーストを焼成して電極10、12を形成する。ペーストの積層は、例えばスクリーン印刷技術或はコーティングを用いた積層技術を用いて行なう。次いで、電極10、12上にガラス厚膜ペースト(日本電気硝子社製AP5270)を積層し、然る後、このペーストを焼成して壁電荷蓄積用誘電体14を形成する（図3(A)）。

【0027】次に、粒径の大きな粒子16aと粒径の小さな粒子16bと焼成により固相バインダー16cとなる液相前駆体28とを含んで成るペースト30を調製する。

【0028】この実施例では、粒子16a、16bを気相法により形成した単結晶のMgO粒子（宇部興産製、純度99.98%のMgO粒子）とする。また固相バインダー16cの構成元素と粒子16a、16bの構成元素とを同じ種類とする。従ってペースト30は、焼成によりMgO固相バインダー16cとなる液相前駆体28を含む。このような液相前駆体28としては、マグネシウムジエトキシド、ナフテン酸マグネシウム、オクチル酸マグネシウム、マグネシウムジメトキシド、マグネシウムジn-ブロボキシド、マグネシウムジi-ブロボキシド及びマグネシウムジn-ブトキシドのなかから選択した1又は複数の物質を含んで成る前駆体を挙げることができる。これら例示したマグネシウムジエトキシド等の物質それ自体を液相の前駆体28として用い、或はこれら例示した物質を溶媒と混合して液相の前駆体28として用いても良い。

【0029】ここでは粒子16a、16bとしてMgO粉末を25wt%、液相前駆体28としてマグネシウムジエトキシドを25wt%、有機樹脂としてエチルセルロースを5wt%、及び、溶媒としてカルピトールアセテートを45wt%混合してペースト30を調製する。MgO粉末としては、粒径1000A°の粒子16a及び粒径500A°の粒子16bを30wt%及び70wt%の割合で混合したものを用いる。尚、有機樹脂及び溶媒はペースト30の粘度を調製するためのものである。

【0030】次に、ペースト30を壁電荷蓄積用誘電体

14上に積層した後に焼成して保護膜16を形成する。【0031】この実施例では、スクリーン印刷法そのほかの積層技術によりペースト30を積層し(図3(B))、然る後、ペースト30を焼成してMgO保護膜16を形成する(図2)。前駆体28は液相であるので、粒子16a、16bが凝集せずにペースト30全体にわたってほぼ均一に分散した状態の、ペースト30を形成できる。従ってこのペースト30を積層し焼成することにより、粒子16a、16bが保護膜30全体にはほぼ均一に分散した状態の保護膜30を形成できる。しかも粒子16aの粒径は大きく、粒子16bの粒径は小さいので、これら粒子16a、16bの分布密度を高めることができる。一方、液相前駆体28の焼成温度を、基板18の変質を生じないような温度例えば580°C以下の温度とした場合は、結晶粒密度の充分に高いバインダー16cを形成するのは難しい。しかし粒子16a、16bの分布密度が高くしかもこれら粒子を単結晶粒子としているので、保護膜16の結晶粒密度を高めることができる。

【0032】次に、保護膜16を構成する粒子の粒径を1種類及び2種類とした場合の交流型ガス放電表示パネルに関して、パネル特性を調べた実験につき説明する。

【0033】図4は実験に供した交流型ガス放電表示パネルの要部構成を概略的に示す斜視図である。同図に示す実験パネルにおいては、他方の基板24をソーダライムガラスとし、ガラス厚膜ペースト(デュポン社製9741)を用いてバリアリップ22を形成し、緑色蛍光体粒子(化成オプトニクス社製P1-G1)及びスクリーンオイルを混合したペーストを用いて緑色の蛍光体26を形成した。蛍光体26は緑色の1種のみである。第三電極20は設けない。セルピッチを1mmとして32×32セル形成し、放電ガスとしてHe-5%Xeガスを封入圧力が500Torrとなるように封入した。そして保護膜16を構成する粒子の粒径及び膜厚を種々に変化させた実験パネルを用意し、個々の実験パネルにつきパネル特性を調べる。そのほかの構成は図1の実施例と同様である。

【0034】実験パネルの保護膜16を構成する粒子の諸特性を、後掲の表1に示す。粒子は気相法で形成した純度99.98%のMgO粒子(宇部興産製)であつて、商品カタログ上の粒径を粒径Cで表す。粒径Cを100、500、1000及び2000A°の4種類とし、各粒径CのMgO粒子につき、BET値(m²/g)、BET値から算出した粒径(μm)、電子顕微鏡により計測した粒径(μm)、かさ密度(g/cm³)及びタップ密度(g/cm³)を示した。

【0035】表1から理解できるように、電子顕微鏡により計測した粒径はいくらかばらつきはあるものの、この計測した粒径とカタログ上の粒径Cとはおおむね一致している。またMgOのバルク密度はほぼ3.65g/

cm³でありこれと比較すると各粒径Cのかさ密度及びタップ密度は非常に小さいことがわかる。粒径Cが大きくなるにしたがって、かさ密度及びタップ密度はともに大きくなるが、かさ密度の増加量よりもタップ密度の増加量のほうが大きい。タップが粒子の分布密度を高めるための手段として有効であることがわかる。

【0036】保護膜16の形成においてタップに代わる手段は液相の前駆体28である。ところが、粒径Cの大きな粒子はその比表面積が小さいので(BET値参照)吸油量が小さくなり、その結果、焼成時の焼き縮みにより保護膜16にクラックを生じ易い。クラックの発生はパネル寿命を非常に短くするものであり、従って粒径Cを大きくした場合にこのクラックの発生を防止するためには、ペースト30における前駆体28の混合量を少なくする必要がある。しかし前駆体28の混合量を少なくするとバインダー16cの不在領域を生じて粒子をバインダー16cで結合することができなくなる。この出願の発明者の実験によればクラックの発生及びバインダー16cの不在領域の発生を防止するためには、粒径Cを2000~2500A°以下とした方が良いことを確認した。また粒径Cが小さくなりすぎるとペースト30の粘度が低くなつて非常に流動しやすくなりペースト30の積層が難しくなる。この出願の発明者の実験によれば、ペースト30の積層をし易くするためには、粒径Cを500A°以上とした方が良いことを確認した。

【0037】後掲の表2には、実験パネルのガス放電に関わる特性を示す。実験においては、対を成す第一電極10及び第二電極12の一方の電極に周波数20KHzの矩形パルスを印加すると共に他方の電極にこの印加タイミングから半波長ずらした(25μsずらした)タイミングで周波数20KHzの矩形パルスを印加して表示発光のためのプラズマ放電を形成する。そしてこのときの最大放電維持電圧V<sub>max</sub>(V)と、電極10、12間を流れるセル電流(表示セル1セル当たりに流れるセル電流)(μA/cell)と、発光効率(1./W)とを各実験パネル毎に調べた。表2には、これらの特性を各実験パネル毎に示すと共に各実験パネルの保護膜16を構成する粒子の粒径と保護膜16の厚さ(μm)とを示す。試料番号752、755、1100及び1101の各実験パネルにおいては、保護膜16を構成する粒子の粒径を1種類としてそれぞれの粒径を表2に示す。また試料番号1303、1304、1305及び1306の実験パネルにおいては保護膜16を構成する粒子の粒径(A°)をE及びFの2種類とし、これら粒径E及びFの粒子の混合比e/fをそれぞれE/F=e/fの形で表2に示す。e及びfは粒径E及びFの粒子の混合量(wt%)である。

【0038】表2からも理解できるように、粒子の粒径を1種類としている場合には、保護膜16の厚さを厚くすることによりセル電流を小さくした発光効率を高め

ことができるが、最高放電維持電圧  $V_{Smax}$  は高くなる。この場合に、セル電流を  $10 \mu A/cell$  程度に制限するためには保護膜 16 の膜厚を  $4 \sim 5 \mu m$  程度とする必要があり、膜厚を厚くした分だけ最高放電維持電圧  $V_{Smax}$  は  $288 \sim 312 V$  程度の高い電圧になってしまふ。

【0039】これに対し粒子の粒径を 2 種類としている場合には、保護膜 16 の厚さを薄くしても、セル電流を小さくしまた発光効率を高めることができる。しかも保護膜 16 の厚さを薄くすることにより最高放電維持電圧  $V_{Smax}$  を低く抑えることができる。粒子の粒径を 2 種類とした場合は保護膜 16 の結晶粒密度を高めることができるので、保護膜 16 の厚さを薄くしてもセル電流を制限することができ、その結果、最高放電維持電圧  $V_{Smax}$  を低く抑えることができると考えられる。この場合には、保護膜 16 の膜厚は  $2.5 \sim 3.0 \mu m$  程度に薄くしてもセル電流を  $10 \mu A/cell$  程度に制限でき、しかも膜厚を薄くした分だけ最高放電維持電圧  $V_{Smax}$  を  $249 \sim 254 V$  程度にまで低減できる。

【0040】この出願の発明者の実験によれば、粒子の粒径を 2 種類としている場合に保護膜 16 の結晶粒密度を高めるためには、粒子の粒径 E 及び F を 2 倍以上異なると共に、 $e + f = 100 wt\%$  として  $e = 25 \sim 75 wt\%$  とするのが好ましいことを確認した。

【0041】図 5 はガス放電表示パネルの他の実施例の

要部構成を概略的に示す斜視図である。この実施例では、一方の基板 18 上に順次に、第三電極 20 及び多層配線用の誘電体 32 を設ける。そして多層配線用誘電体 32 上に、第一及び第二電極 10 及び 12 を設ける。そのほかは上述した実施例と同様である。

【0042】この場合も、複数の第三電極 20 を並列配置しており、平面的に見て、パリアリブ 22 を隣接する第三電極 20 の間に配置する。また蛍光体 26 を、各第三電極 20 毎に分離して隣接するパリアリブ 22 の間に配置する。

【0043】発明は上述した実施例にのみ限定されるものではなく、従って各構成成分の形状、配設位置、形成材料、数値的条件及びそのほかを任意好適に変更できる。

【0044】例えば、上述した実施例では面放電型のガス放電表示パネルにつき説明したが、第三電極を設げずに第一電極を一方の基板上に及び第二電極を他方の基板上に設け、これら第一及び第二電極を平面的に見て交差させて単純 X-Y マトリクス型のガス放電表示パネルを構成しても良い。この場合、一方の基板の第一電極上順次に壁電荷蓄積用誘電体及び保護膜を設け、他方の基板の第二電極上に順次に覆う壁電荷蓄積用誘電体及び保護膜を設ける。

【0045】

【表 1】

| 粒径 C                       | 100 Å      | 500 Å      | 1000 Å    | 2000 Å    |
|----------------------------|------------|------------|-----------|-----------|
| BET 値<br>( $m^2/g$ )       | 100~170    | 27~38      | 13~19     | 6~10      |
| BET 値からの<br>粒径 ( $\mu m$ ) | 0.16~0.27  | 0.72~1.01  | 1.44~2.11 | 2.74~4.57 |
| 電顕からの<br>粒径 ( $\mu m$ )    | 0.01~0.016 | 0.045~0.06 | 0.09~0.12 | 0.18~0.25 |
| かさ密度<br>( $g/cm^2$ )       | 0.05~0.06  | 0.10~0.12  | 0.15~0.21 | 0.32~0.40 |
| タップ密度<br>( $g/cm^2$ )      | 0.06~0.07  | 0.14~0.17  | 0.23~0.31 | 0.53~0.70 |

【0046】

【表 2】

| 試料番号 | 粒 径                   | 厚さ<br>( $\mu$ m) | $V_{Smax}$<br>(V) | セル電流<br>( $\mu$ A/cell) | 発光効率<br>( $l_m/W$ ) |
|------|-----------------------|------------------|-------------------|-------------------------|---------------------|
| 752  | 500Å                  | 4.4              | 312               | 12.2                    | 0.622               |
| 755  | 1000Å                 | 4.4              | 288               | 11.4                    | 0.766               |
| 1100 | 2000Å                 | 2.5              | 297               | 21.0                    | 0.475               |
| 1101 | 2000Å                 | 5.0              | 293               | 13.4                    | 0.665               |
| 1303 | 1000Å / 500Å = 30/70  | 3.0              | 251               | 11.0                    | 0.811               |
| 1304 | 1000Å / 500Å = 75/25  | 2.5              | 254               | 9.7                     | 0.929               |
| 1305 | 2000Å / 500Å = 30/70  | 3.0              | 249               | 10.0                    | 0.906               |
| 1306 | 2000Å / 1000Å = 30/70 | 2.8              | 263               | 12.3                    | 0.810               |

## 【0047】

【発明の効果】上述した説明からも明らかなように、この発明のガス放電表示パネルによれば、保護膜は焼結体であるので量産に適す。しかも保護膜を構成する粒子の間を埋め込むバインダーの結晶粒密度を高めることができるのであって、保護膜全体にわたって結晶粒密度を高めることによって、保護膜全体にわたって結晶粒密度を高めることができる。これがため、ガス放電表示パネルのパネル特性を向上させることのできる保護膜を形成できる。

【0048】またこのガス放電表示パネルの保護膜形成方法によれば、保護膜を形成するための粒子を、保護膜形成用のペースト中において凝集しないようにほぼ均一に分散させることができ、従ってこのペーストを焼成して保護膜を形成することにより、保護膜全体にわたって粒子が均一に分散した保護膜を形成できる。しかも保護膜における粒子の分布密度を高めることができるので、バインダーの結晶粒密度を高めることができ難い場合であっても、保護膜全体にわたって結晶粒密度を高くすることができます。これがため、ガス放電表示パネルのパネル

特性を向上させることのできる保護膜を形成できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】ガス放電表示パネルの実施例の要部構成を概略的に示す斜視図である。

【図2】ガス放電表示パネルの実施例の要部構成を概略的に示す断面図である。

【図3】(A)～(B)はガス放電表示パネルの保護膜形成方法の実施例の説明に供する工程図である。

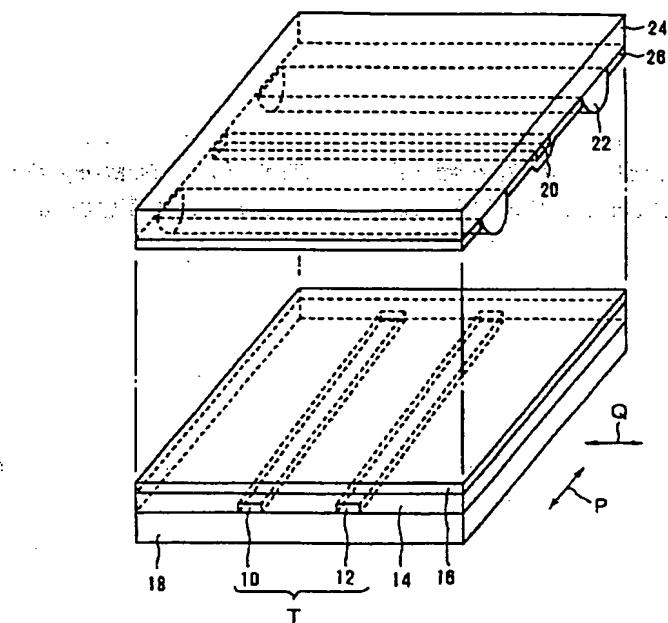
【図4】実験に供したガス放電表示パネルの要部構成を概略的に示す斜視図である。

【図5】ガス放電表示パネルの他の実施例の要部構成を概略的に示す斜視図である。

## 【符号の説明】

|                 |            |
|-----------------|------------|
| 10 : 第一電極       | 12 : 第二電極  |
| 14 : 壁電荷蓄積用誘電体  | 16 : 保護膜   |
| 16 a : 粒径の大きな粒子 |            |
| 16 b : 粒径の小さな粒子 |            |
| 16 c : バインダー    | 18、24 : 基板 |
| 28 : 液相前駆体      | 30 : ペースト  |

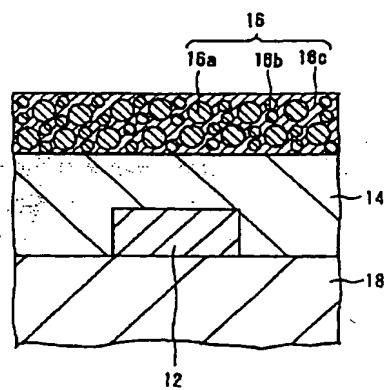
【図1】



10: 第一電極 12: 第二電極 20: 第三電極  
 14: 電荷蓄積用誘電体 16: 保護膜 18, 24: 基板  
 22: バリアリップ 28: 蛍光体

実施例の要部斜視図

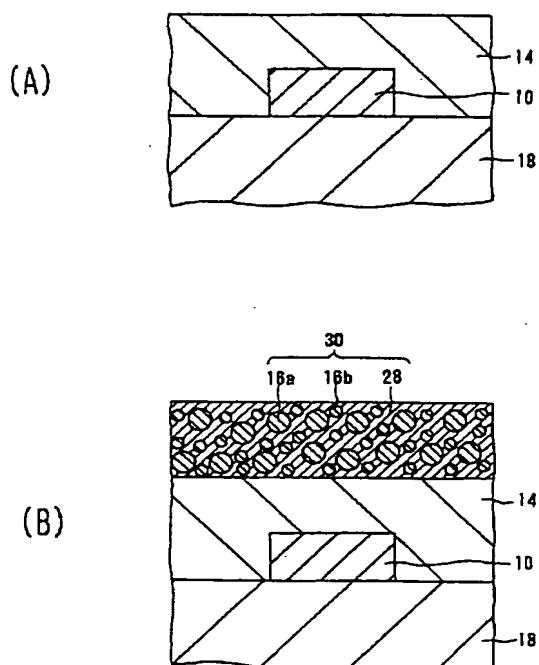
【図2】



16a: 粒径の大きな粒子  
 16b: 粒径の小さな粒子  
 16c: バインダー

実施例の要部断面図

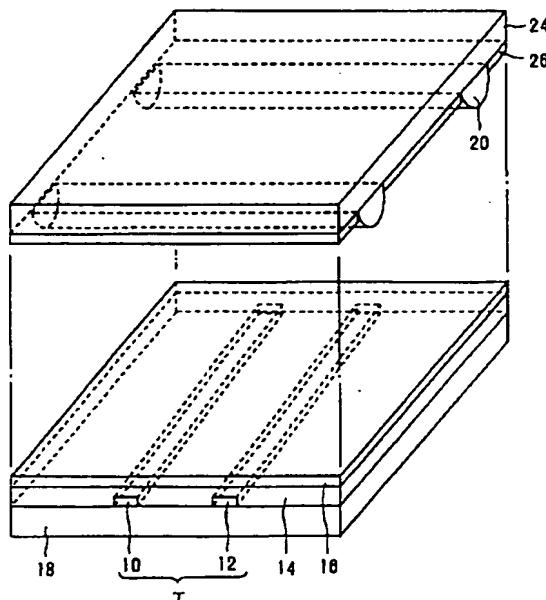
【図3】



28: 波相前躯体  
 30: ペースト

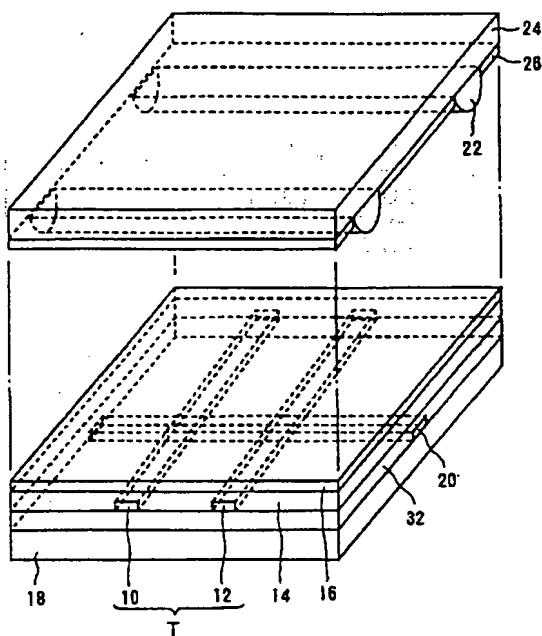
実施例の工程図

【図4】



実験パネルの要部斜視図

【図5】



32: 多層配線用誘電体

実施例の要部構成

フロントページの続き

(72)発明者 金原 隆雄

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気  
工業株式会社内

(72)発明者 高崎 茂

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気  
工業株式会社内

## PLASMA DISPLAY PANEL

**Patent number:** JP11238462  
**Publication date:** 1999-08-31  
**Inventor:** NAKAZAWA AKIRA  
**Applicant:** FUJITSU LTD  
**Classification:**  
- **international:** H01J11/02; H01J11/00  
- **european:**  
**Application number:** JP19980038688 19980220  
**Priority number(s):** JP19980038688 19980220

### Abstract of JP11238462

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To reduce the discharge starting voltage between main discharge electrodes by arranging an insular conductor on each of a pair of discharge electrodes through a dielectric layer, and generating a discharge between the insular conductors prior to the main discharge by the discharge electrode pair. **SOLUTION:** A pair of insular float electrodes 31 are formed on the transparent conductive film 41 of each sustain electrode through a dielectric layer 17, projection parts are provided on the opposed surfaces thereof, and a discharge is generated prior to the main discharge between the sustain electrodes to control the charges on the surface of the dielectric layer 17. A protecting film 18 is formed on the float electrodes 31 and the dielectric layer 17. When a voltage is applied to the sustain electrodes, charges are induced on the surface of the dielectric layer 17, and charge of the opposite polarity are induced on the dielectric layer 17 side of the float electrodes 31. Further, the opposite charges are induced on the opposite side of the float electrodes 31 and collected to the projection part along the electric field to form a high electric field near the projection part, so that discharge is easily caused. After the discharge is generated between the float electrodes 31, the main discharge is generated between the sustain electrodes.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-238462

(43)公開日 平成11年(1999)8月31日

(51)IntCl.<sup>6</sup>

H 01 J 11/02  
11/00

識別記号

F I

H 01 J 11/02  
11/00

B  
K

F I

H 01 J 11/02  
11/00

B  
K

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平10-38688

(22)出願日

平成10年(1998)2月20日

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号

(72)発明者 中澤 明

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

(74)代理人 弁理士 野河 信太郎

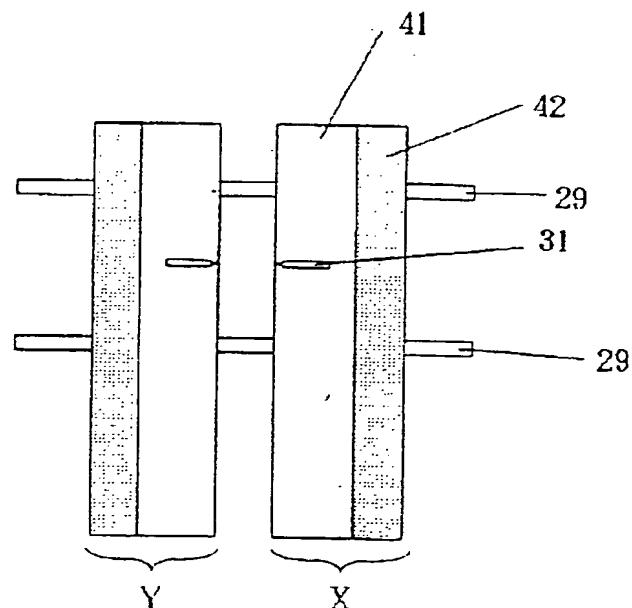
(54)【発明の名称】 プラズマディスプレイパネル

(57)【要約】

【課題】 プラズマディスプレイパネルに関し、放電電極上に誘電体層を介して導電体を配設して從来よりも低い電圧で放電が生じるようにする。

【解決手段】 一対の基板間に形成された放電空間に、主放電を発生させる一対の放電電極が配置されたプラズマディスプレイパネルの一対の放電電極上に、それぞれ誘電体層を介して島状の導電体を配置し、その島状の導電体どうし間で放電電極対による主放電に先行して放電が発生されるようにする。

サステイン電極の部分拡大平面図



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一対の基板間に形成された放電空間に、主放電を発生させる一対の放電電極が配置されたプラズマディスプレイパネルであって、前記一対の放電電極上にそれぞれ誘電体層を介して島状の導電体を配置し、その島状の導電体どうし間で前記放電電極対による主放電に先行して放電が発生されるようにしたことを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

【請求項 2】 前記島状の導電体が、少なくとも 1 つの突起を持つ島状フロート電極からなり、この島状フロート電極は、その一部または全部が放電電極の垂直面上に位置することを特徴とする請求項 1 記載のプラズマディスプレイパネル。

【請求項 3】 前記放電電極が透明電極とバス電極からなり、前記島状の導電体がその透明電極上に設けられていることを特徴とする請求項 1 記載のプラズマディスプレイパネル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、プラズマディスプレイパネル (PDP) に関し、さらに詳しくは、マトリクス表示方式のプラズマディスプレイパネルに関する。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 PDP は視認性にすぐれ、高速表示が可能であり、しかも比較的大画面化の容易な薄型表示デバイスである。なかでも面放電型の PDP は、駆動電圧の印加に際して対となる表示電極を同一の基板上に配列した PDP であり、蛍光体によるカラー表示に適している。

【0003】 従来のプラズマディスプレイパネルにおいては、表示のための主放電を発生させる電極は帯状 (ストライプ状) であり、さらに電極上に AC 駆動のための電荷を蓄積する誘電体層を持つ構造であった。

【0004】 しかしながら、この電極構造では、放電開始電圧が 200V 以上必要であり、また、隣接セルとのクロストークを防止するために、隣接セルまでの電極間の距離を放電電極間の距離よりも広く設定しなければならないので、発光効率が低下する原因になっていた。

【0005】 なお、放電電極上に誘電体層を介して導電体を配設したものとしては、特開昭 59-93141 号公報に記載のような、主放電発生用の対向した電極対の交点の近傍位置に遊離導体を配設し、その遊離導体によって電極交点の主放電セルで発生した放電の広がりを規制して、発光輝度を増大させるようにしたものが知られている。

【0006】 また、特開昭 59-94328 号公報に記載のような、主放電発生用電極対のうちの一方の放電電極上であってかつ主放電セルの近傍位置に誘電体層を介して遊離導体からなる阻止電極を形成し、グロー放電の

隣接放電セルへの広がりを限定するようにしたものも知られている。

【0007】 この発明は、このような事情を考慮してなされたもので、プラズマディスプレイパネルの放電電極上に誘電体層を介して導電体を配設し、それによって従来よりも低い電圧で放電が生じるようにしたプラズマディスプレイパネルを提供するものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 この発明は、一対の基板間に形成された放電空間に、主放電を発生させる一対の放電電極が配置されたプラズマディスプレイパネルであって、前記一対の放電電極上にそれぞれ誘電体層を介して島状の導電体を配置し、その島状の導電体どうし間で前記放電電極対による主放電に先行して放電が発生されるようにしたことを特徴とするプラズマディスプレイパネルである。

【0009】 この発明において、一対の放電電極はプラズマディスプレイパネルの放電空間に配置されればよく、これらの放電電極は、対向配置あるいは同一平面上に配置された面配置のいずれの形態で配置されていてもよい。対向配置の場合には生ずる放電は対向放電であり、面配置の場合には生ずる放電は面放電である。この一対の放電電極の放電面に形成される誘電体層としては、低融点ガラスを適用することができる。

【0010】 この発明において、島状の導電体は、放電電極上に誘電体層を介して形成されればよく、誘電体層の層間、あるいは誘電体層の層上のいずれに形成されてもよい。また、誘電体層と島状の導電体との上に保護膜が形成されていてもよい。この場合、導電体の劣化防止の観点からは、放電電極上に形成された低融点ガラス上にこの導電体を形成し、その上からさらに保護膜として MgO のような誘電体層を形成しておくことが望ましい。導電体は、Cu を材料として蒸着法により形成したり、ITO または NESA 等の透明導電膜を蒸着してパターニングすることにより形成することができる。

【0011】 この島状の導電体は、電界を集中させて放電電極間の放電を容易にするものであり、このため、島状の導電体には、電界の集中をさらに促進させるために、放電対向面に突起を形成しておくことが望ましい。この突起は、電界集中の程度により、1 つ、2 つ又は 3 つ等、任意の数だけ形成することができる。また、この島状の導電体は島状フロート電極として形成されることが望ましく、この島状フロート電極は、その一部または全部が放電電極の垂直面上 (真上) に位置していればよい。島状フロート電極とは、いずれの配線にも接続されない孤立した誘電体であることを意味する。

【0012】 この島状の導電体は、放電電極が透明電極とバス電極からなる場合には、透明電極上に設けることが望ましい。なお、透明電極としては公知の ITO 膜あ

るいはNE-SA膜など適用することができ、バス電極としては公知のCr-Cu-Crなどを適用することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、図面に示す実施の形態に基づいてこの発明を詳述する。なお、これによってこの発明が限定されるものではない。

【0014】図1は本発明のPDPを備えたプラズマ表示装置の構成図である。プラズマ表示装置100は、マトリクス形式のカラー表示デバイスであるAC型のPDP1と、画面(スクリーン)SCを構成する縦横に並んだセルCを選択的に点灯させるための駆動ユニット80とから構成されており、壁掛け式テレビジョン受像機、コンピュータシステムのモニターなどとして利用される。

【0015】PDP1は、対をなす第1及び第2の主放電用電極としてのサステイン電極X、Yが平行配置され、各セルCにおいてサステイン電極X、Yと第3の電極としてのアドレス電極Aとが交差する3電極面放電構造のPDPである。サステイン電極X、Yは画面の行方向(水平方向)に延び、一方のサステイン電極Yはアドレスシングに際して行単位にセルCを選択するためのスキャン電極として用いられる。アドレス電極Aは列方向(垂直方向)に延びており、列単位にセルCを選択するためのデータ電極として用いられる。サステイン電極群とアドレス電極群とが交差する領域が表示領域、すなわち画面SCである。

【0016】駆動ユニット80は、コントローラ81、フレームメモリ82、データ処理回路83、サブフィールドメモリ84、電源回路85、Xドライバ87、Yドライバ88、及びアドレスドライバ89を有している。駆動ユニット80には、TVチューナ、コンピュータなどの外部装置からR、G、Bの各色の輝度レベル(階調レベル)を示す画素単位のフィールドデータDFが各種の同期信号とともに入力される。

【0017】フィールドデータDFは、フレームメモリ82に一旦格納された後、データ処理回路83へ送られる。データ処理回路83は、フィールドを所定数のサブフィールドに分割して階調表示を行うためのデータ変換手段であり、フィールドデータDFに応じたサブフィールドデータDSFを出力する。サブフィールドデータDSFはサブフィールドメモリ84に格納される。サブフィールドデータDSFの各ビットの値は、サブフィールドにおけるセルの点灯の要否を示す情報、厳密にはアドレス放電の要否を示す情報である。

【0018】Xドライバ87はサステイン電極Xに駆動電圧を印加し、Yドライバ88はサステイン電極Yに駆動電圧を印加する。アドレスドライバ89はアドレス電極Aに駆動電圧を印加する。これらドライバには電源回路85から所定の電力が供給される。

【0019】図2はPDPの内部構造を示す斜視図である。PDP1では、前面側のガラス基板11の内面に、行し毎に一対ずつサステイン電極X、Yが配列されている。行しは画面における水平方向のセル列である。サステイン電極X、Yは、それぞれがITOからなる透明導電膜41とCr-Cu-Crからなる金属膜(バス導体)42で形成され、低融点ガラスからなる厚さ30μm程度の誘電体層17で被覆されている。誘電体層17の表面にはマグネシア(MgO)からなる厚さ数千オングストロームの保護膜18が設けられている。アドレス電極Aは、背面側のガラス基板21の内面を覆う下地層22の上に配列されており、厚さ10μm程度の誘電体層24によって被覆されている。誘電体層24の上には、高さ150μmの平面視直線帶状の隔壁29が、各アドレス電極Aの間に1つずつ設けられている。これらの隔壁29によって放電空間30が行方向にサブピクセル(単位発光領域)毎に区画され、且つ放電空間30の間隙寸法が規定されている。そして、アドレス電極Aの上方及び隔壁29の側面を含めて背面側の内面を被覆するように、カラー表示のためのR、G、Bの3色の蛍光体層28R、28G、28Bが設けられている。なお、隔壁形成に際しては、コントラストを高めるために頂上部を暗色に着色し、他の部分を白色に着色して可視光の反射率を高めるのが望ましい。着色は材料のガラスベーストに所定色の顔料を添加することにより行う。

【0020】放電空間30には主成分のネオンにキセノンを混合した放電ガスが充填されており(封入圧力は500Torr)、蛍光体層28R、28G、28Bは放電時にキセノンが放つ紫外線によって局部的に励起されて発光する。表示の1ピクセル(画素)は行方向に並ぶ3個のサブピクセルで構成される。各サブピクセル内の構造体がセル(表示素子)Cである。隔壁29の配置パターンがストライプパターンであることから、放電空間30のうちの各列に対応した部分は全ての行しに跨がって列方向に連続している。そのため、隣接する行しどうしの電極間隙(逆スリットと呼称されている)の寸法は各行しの面放電ギャップ(例えば80~140μmの範囲内の値)より十分に大きく、列方向の放電結合を防ぐことのできる値(例えば400~500μmの範囲内の値)に選定されている。なお、逆スリットには非発光の白っぽい蛍光体層を隠す目的で、ガラス基板11の外側又は内面側に図示しない遮光膜が設けられる。

【0021】図3はサステイン電極の部分拡大平面図であり、図4はサステイン電極の形成状態を側面から見た説明図である。これらの図において、31は島状フロート電極である。この島状フロート電極31は、いずれの配線にも接続されない孤立した導電体であり、隔壁29で仕切られた放電空間内のサステイン電極X、Yを覆う誘電体層17上にCuを材料として蒸着法により形成したものである。そして、この島状フロート電極31と誘

電体層17の上に保護膜18が形成されている。したがって、保護膜18により、島状フロート電極31を放電時のイオン衝撃から保護することができる。

【0022】この島状フロート電極31は、島状フロート電極どうし間で放電を発生させる必要から一対形成し、それぞれの対向面には当該放電を容易にするために突起部を設けている。島状フロート電極31は、サステイン電極X、Yの透明導電膜41上に誘電体層17を介して形成され、かつガス放電が発生する面に面している。

【0023】このように各サステイン電極の真上の誘電体層17面上に島状フロート電極31を形成して、サステイン電極間の主放電に先立って放電を発生させるとともに、それらの放電に伴って生じる誘電体層17の表面電荷を制御する。なお、島状フロート電極31は保護膜18上に形成するようにしてもよい。すなわち誘電体層17の全面に保護膜18を形成した後、その保護膜18上に島状フロート電極31を形成するようにしてもよい。その場合には、島状フロート電極31により放電特性を直接制御することができる。

【0024】サステイン電極X、Yに電圧が印加されると、誘電体層17の表面に電荷が誘起される。島状フロート電極31の誘電体層17側には反対極性の電荷が誘起されるが、島状フロート電極31の反対側（ガス空間側）にはさらに反対の電荷が誘起され、この電荷は島状フロート電極31中を自由に移動できるので、電界に沿って突起部に集中する。したがって、突起部近傍が高電界になり、ガス放電が生じやすくなる。かくして島状フロート電極31間に放電が発生した後、サステイン電極X、Y間に本来の表示用放電（主放電）が発生する。

【0025】図5および図6は島状フロート電極の他の構成例を示す説明図であり、図5は図3対応図、図6は図4対応図である。これらの図に示すように、本例においては、島状フロート電極31は放電側に同形状の3つの突起部を形成した構造となっている。この突起部は2つまたは4つ以上形成してもよい。この構造は、突起状の島状フロート電極31を並列に3つ設け、その3つの島状フロート電極31を導電体で接続した構造と言い換えることができ、このように島状フロート電極31を複数個設けることにより、電荷密度を分散させることができる。

【0026】また、島状フロート電極31の放電側（対をなす島状フロート電極の対向する面）と非放電側（隣接する電極対と対向する面）との曲率を変え、放電側の曲率を非放電側の曲率よりも小さくすることにより、放電側では放電が起こり易く、非放電側では放電が起こり難くする構成としている。この島状フロート電極31は、誘電体層17の上にITOを蒸着してバターニング

することにより形成している。

【0027】本例においては、複数の突起部は電気的に接続されており、また島状フロート電極31どうしは同電位であるので、各突起部からの放電のタイミングは同じになり、複数箇所で同時に放電を発生することができる。

【0028】また、島状フロート電極31が透明なITO膜であるため、背面側基板に配置した蛍光体からの発光が妨げられることがない。

10 【0029】このようにして、プラズマディスプレイパネルの放電空間に配置された主放電用電極上に、それぞれ誘電体層を介して島状フロート電極を設けることにより、固体表面上の電荷密度を部分的に上げることができ、主放電用電極での放電開始電圧を従来よりも低くすることができるので、これにより駆動回路のコストを下げることができる。また、クロストークには影響を与えないで、隣接電極間を狭く、放電電極間を広くして、発光面積を広くすることができ、これにより発光効率を向上させることができる。

20 【0030】

【発明の効果】この発明によれば、プラズマディスプレイパネルの放電空間に配置された主放電用電極上に、それぞれ誘電体層を介して導電体を設けて、それら導電体間に主放電用電極よりも先行して放電を発生させるようにしたので、主放電用電極間の放電開始電圧を従来よりも低くすることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のPDPを備えたプラズマ表示装置の構成図である。

30 【図2】PDPの内部構造を示す斜視図である。

【図3】サステイン電極（主放電用電極）の部分拡大平面図である。

【図4】サステイン電極の形成状態を側面から見た説明図である。

【図5】島状フロート電極の他の構成例を示す図3対応図である。

【図6】島状フロート電極の他の構成例を示す図4対応図である。

#### 【符号の説明】

40 1 1 前面側のガラス基板

1 7 誘電体層

1 8 保護膜

2 9 隔壁

4 1 透明導電膜

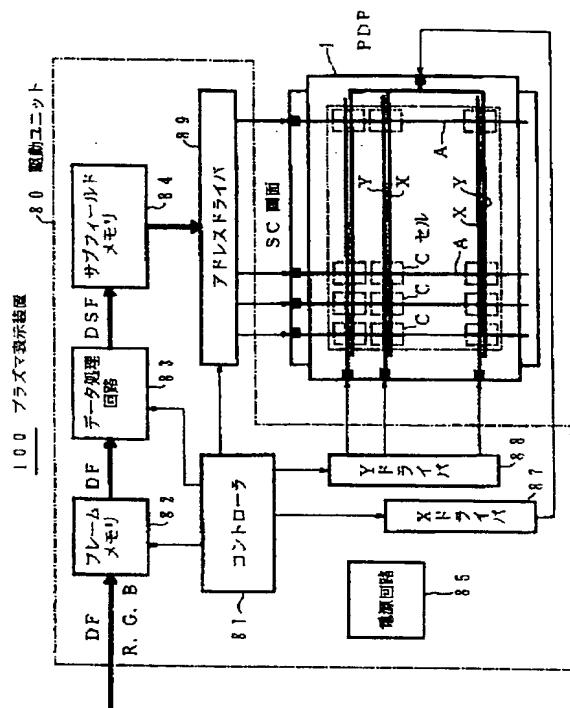
4 2 金属膜

3 1 島状フロート電極

X, Y サステイン電極（主放電用電極）

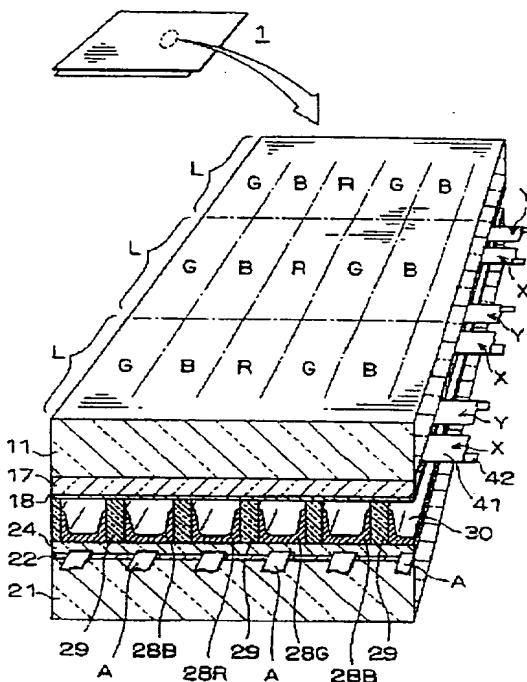
【図 1】

本発明の PDP を備えたプラズマ表示装置の構成図



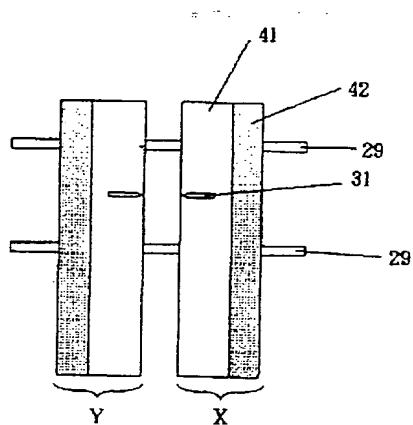
【図 2】

PDP の内部構造を示す斜視図

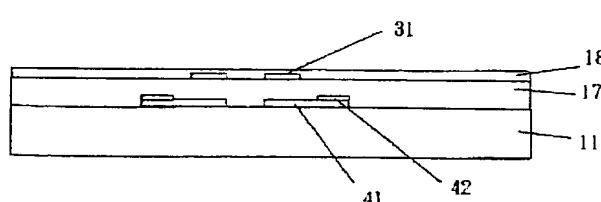


【図 3】

サステイン電極の部分拡大平面図

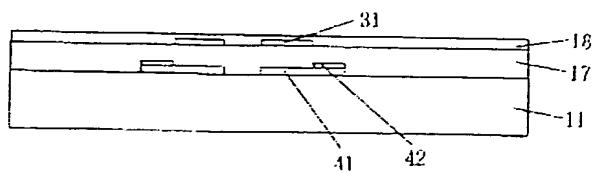


サステイン電極の形成状態を側面から見た説明図



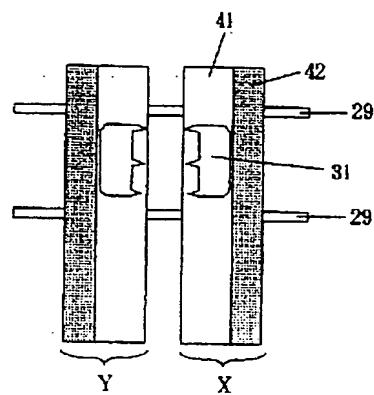
【図 6】

島状フロート電極の他の構成例を示す図 4 対応図



【図5】

島状フロート電極の他の構成例を示す図3対応図



## COATING SOLUTION FOR FPD PROTECTING FILM AND ITS PREPARATION

**Patent number:** JP2000129161  
**Publication date:** 2000-05-09  
**Inventor:** SAKURAI HIDEAKI; KUROMITSU YOSHIO  
**Applicant:** MITSUBISHI MATERIALS CORP  
**Classification:**  
- **international:** C09D1/00; C03C17/25; C03C17/27;  
H01J11/02  
- **european:**  
**Application number:** JP19980299762 19981021  
**Priority number(s):** JP19980299762 19981021

### Abstract of JP2000129161

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a coating solution for forming a protecting film capable of suppressing superposition of binders and uniformly dispersing MgO powder, etc., and usable for a stabilized flat panel display(FPD). **SOLUTION:** This coating solution for a FPD protecting film 14 is prepared by mixing a powder dispersing liquid and a binder solution. The powder dispersing liquid is prepared by mixing MgO powder or MgO powder whose surface is modified with fluorine, a solvent mainly composed of an alcohol or a mixed solvent of an alcohol and an ethylene glycol derivative and a dispersant mainly composed of an ethylene glycol derivative. The binder solution is prepared by mixing a binder mainly composed of a magnesium alkoxide or magnesium acetylacetone and a solvent mainly composed of an alcohol or a mixed solvent of an alcohol and an ethylene glycol derivative and an additive mainly composed of an ethylene glycol derivative.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-129161

(P2000-129161A)

(43) 公開日 平成12年5月9日 (2000.5.9)

(51) Int.Cl.

C 09 D 1/00  
C 03 C 17/25  
17/27  
H 01 J 11/02

識別記号

F I

C 09 D 1/00  
C 03 C 17/25  
17/27  
H 01 J 11/02

テマコート (参考)  
4 G 0 5 9  
A 4 J 0 3 8  
5 C 0 4 0  
B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平10-299762

(22) 出願日

平成10年10月21日 (1998.10.21)

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 桜井 英章

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社総合研究所内

(72) 発明者 黒光 祥郎

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100085372

弁理士 須田 正義

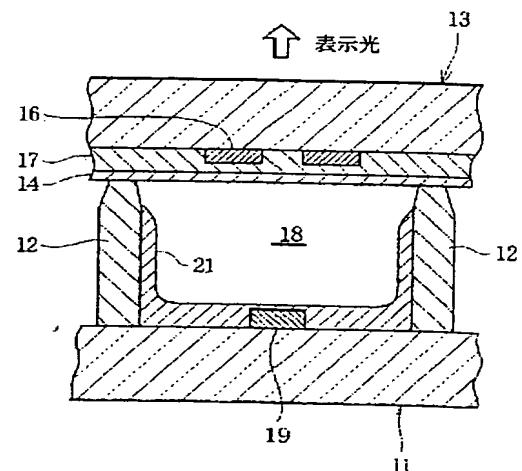
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 FPD保護膜用コーティング液及びその調製方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 バインダの重合を抑制でき、MgO粉末等が均一に分散され、かつ安定したフラット・パネル・ディスプレイ (FPD) に用いられる保護膜を形成するためのコーティング液を得る。

【解決手段】 FPD保護膜用コーティング液は粉末分散液とバインダ溶液の二液を混合して調製される。粉末分散液はMgO粉末又は表面がフッ素改質されたMgO粉末と、アルコールを主成分とする溶媒又はアルコールとエチレングリコール誘導体との混合溶媒と、エチレングリコール誘導体を主成分とする分散剤とを混合して調製される。またバインダ溶液はマグネシウムアルコキシド又はマグネシウムアセチルアセトネートを主成分とするバインダと、アルコールを主成分とする溶媒又はアルコールとエチレングリコール誘導体との混合溶媒と、エチレングリコール誘導体を主成分とする添加剤とを混合して調製される。



14 保護膜 (FPD 保護膜)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粉末分散液とバインダ溶液の二液を混合してなるFPD保護膜用コーティング液であって、

前記粉末分散液がMgO粉末又は表面がフッ素改質されたMgO粉末と、アルコールを主成分とする溶媒又はアルコールとエチレングリコール誘導体との混合溶媒と、エチレングリコール誘導体を主成分とする分散剤とを混合して調製され、

前記バインダ溶液がマグネシウムアルコキシド又はマグネシウムアセチルアセトネットを主成分とするバインダと、アルコールを主成分とする溶媒又はアルコールとエチレングリコール誘導体との混合溶媒と、エチレングリコール誘導体を主成分とする添加剤とを混合して調製されたことを特徴とするFPD保護膜用コーティング液。

【請求項2】 エチレングリコール誘導体がジエタノールアミンである請求項1記載のFPD保護膜用コーティング液。

【請求項3】 MgO粉末又は表面がフッ素改質されたMgO粉末と、アルコールを主成分とする溶媒又はアルコールとエチレングリコール誘導体との混合溶媒と、エチレングリコール誘導体を主成分とする分散剤とを混合して粉末分散液を調製し、

マグネシウムアルコキシド又はマグネシウムアセチルアセトネットを主成分とするバインダと、アルコールを主成分とする溶媒又はアルコールとエチレングリコール誘導体との混合溶媒と、エチレングリコール誘導体を主成分とする添加剤とを混合してバインダ溶液を調製し、

前記粉末分散液と前記バインダ溶液を混合するFPD保護膜用コーティング液の調製方法。

【請求項4】 請求項1又は2記載のFPD保護膜用コーティング液を用いて作製されたFPD保護膜。

【請求項5】 請求項1又は2記載のFPD保護膜用コーティング液を用いて作製されたFPD保護膜を有するFPD。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、PDP (plasma display panel: プラズマディスプレイパネル)、PACL (plasma addressed liquid crystal display) 等のFPD (flat panel display) に用いられる保護膜を形成するためのコーティング液及びその調製方法に関し、更に上記コーティング液を用いて作製されたFPD保護膜及びそのFPD保護膜を有するFPDに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、この種のコーティング液として、加水分解可能な反応部位を有する金属化合物からの部分加水分解物より基本的に構成されるコーティング組成物が開示されている（特開平8-325522号）。このコーティング組成物では、上記部分加水分解物は加水分

解可能な反応部位を有する金属化合物が加水分解可能な反応部位に対して化学量論量以下の水の存在下で加水分解されることにより得られる。このように構成されたコーティング組成物では、先ず加水分解可能な反応部位に対して部分的に加水分解することにより、部分加水分解物のゾルを作製し、次にこのゾルを基体上に塗布・焼成して、対応する金属酸化物膜を作製することにより、膜厚の薄い保護膜を得ることができる。上記部分加水分解物のゾルは加水分解物が析出しないため、保護膜の膜強度及び基板への密着性を向上できる。

【0003】 また上記コーティング組成物を用いて作製された保護膜を有する交流型プラズマディスプレイパネルが特開平8-329844号公報に開示されている。この交流型プラズマディスプレイパネルでは、ガス放電空間を挟んで背面基板と前面基板とが対向配置され、一方の基板又は両方の基板に誘電体層に覆われた互いに対となる電極が形成され、誘電体層上に上記保護膜が形成される。このように構成された交流型プラズマディスプレイパネルでは、加水分解可能な反応部位を有するアルカリ土類金属化合物（例えば、マグネシウム化合物）からの部分加水分解物を基本的に含むコーティング液を、基板を覆う誘電体層上に塗布した後に加熱することにより、保護膜としてアルカリ土類金属酸化物膜（例えば、酸化マグネシウム膜）が形成される。このように保護膜を化学的手法により簡易で安定かつ低温成膜温度でも十分に成膜できる。また保護膜の膜強度及び基板への密着性を向上でき、この保護膜を使用した交流型PDPでは放電開始電圧や駆動電圧の低下を図ることができる。

【0004】 一方、従来より、電子ビーム蒸着法やスパッタリング法などの真空プロセスを用いてFPD保護膜を形成する方法と比較し、低コストで量産性に優れた保護膜の形成方法として、バインダ中にMgO粉末、Mg(OH)<sub>2</sub>粉末、MgO粉末及びMg(OH)<sub>2</sub>の混合粉末、或いは希土類酸化物粉末を含有したペースト又はコーティング液を用い、スクリーン印刷法、スピンドルコート法、スプレー-コート法などの湿式プロセスにより形成する方法が提案されている（例えば特開平3-67437号、特開平7-220640号、特開平7-147136号、特開平7-335134号、特開平8-111117号、特開平8-111117号、特開平8-212917号、特開平6-325696号、特開平8-167381号、特開平8-264125号、特開平9-12940号、特開平9-12976号、特開平8-96718号、特開平6-316671号、特開平9-208851号など）。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記従来の特開平8-325522号公報に示されたコーティング組成物及び特開平8-329844号公報に示された交流型プラズマディスプレイパネルでは、保護膜を有機物の

熱分解により形成するため、結晶性が低く（アモルファス）なる不具合があった。また、上記從来の特開平3-67437号公報等に示された湿式プロセスによる保護膜の形成方法では、バインダが重合性を有するため、粉末の分散時に生じる熱やMgO粉末等の表面に存在する吸着水により、上記重合が進行してしまい安定なコーティング組成物を得ることが難しい問題点がある。この結果、このコーティング組成物により作製された保護膜に放射すじ、膜割れ、干渉むら等の欠陥が発生したり、保護膜の透明性が不十分となる問題点があつた。

【0006】本発明の目的は、バインダの重合を抑制でき、MgO粉末等が均一に分散され、かつ安定したコーティング液及びその調製方法を提供することにある。本発明の別の目的は、強度、結晶性及び基板への密着性を向上でき、放射すじや膜割れや干渉むら等の欠陥がなく、しかも透明性の良好なFPD保護膜及びこのFPD保護膜を有するFPDを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る発明は、粉末分散液とバインダ溶液の二液を混合してなるFPD保護膜用コーティング液であつて、粉末分散液がMgO粉末又は表面がフッ素改質されたMgO粉末と、アルコールを主成分とする溶媒又はアルコールとエチレングリコール誘導体との混合溶媒と、エチレングリコール誘導体を主成分とする分散剤とを混合して調製され、バインダ溶液がマグネシウムアルコキシド又はマグネシウムアセチルアセトネートを主成分とするバインダと、アルコールを主成分とする溶媒又はアルコールとエチレングリコール誘導体との混合溶媒と、エチレングリコール誘導体を主成分とする添加剤とを混合して調製されたことを特徴とする。この請求項1に記載されたFPD保護膜用コーティング液では、分散剤はMgO粉末等を粉末分散液中に十分にかつ均一に分散させるために添加され、添加剤はバインダの重合を抑制して安定化させる安定化剤として作用する。この結果、粉末分散液の調製時に重合性を有するバインダが存在しないので、MgO粉末等の分散による発熱やMgO粉末等の表面における吸着水の存在によっても、上記バインダの重合が進行することはない。またこの粉末分散液をバインダ溶液と混合しても、バインダは既に添加剤により安定化しているので、バインダの重合が進行することはなく、MgO粉末等が均一に分散された安定なコーティング液を得ることができる。

【0008】請求項2に係る発明は、請求項1に係る発明であつて、更にエチレングリコール誘導体がジエタノールアミンであることを特徴とする。この請求項2に記載されたFPD保護膜用コーティング液では、MgO粉末等はジエタノールアミンにより粉末分散液中に十分にかつ均一に分散される。

【0009】請求項3に係る発明は、MgO粉末又は表

面がフッ素改質されたMgO粉末と、アルコールを主成分とする溶媒又はアルコールとエチレングリコール誘導体との混合溶媒と、エチレングリコール誘導体を主成分とする分散剤とを混合して粉末分散液を調製し、マグネシウムアルコキシド又はマグネシウムアセチルアセトネートを主成分とするバインダと、アルコールを主成分とする溶媒又はアルコールとエチレングリコール誘導体との混合溶媒と、エチレングリコール誘導体を主成分とする添加剤とを混合してバインダ溶液を調製し、粉末分散液とバインダ溶液を混合するFPD保護膜用コーティング液の調製方法である。この請求項3に記載されたFPD保護膜用コーティング液の調製方法では、電子ビーム蒸着法やスパッタリング法による保護膜の形成方法のような大掛かりな装置を必要とせずに、比較的容易にかつ短時間でコーティング液を調製することができる。

【0010】請求項4に係る発明は、図1に示すように、請求項1又は2記載のFPD保護膜用コーティング液を用いて作製されたFPD保護膜である。この請求項4に記載されたFPD保護膜では、コーティング液中に均一に分散した粉末が焼結によりバインダ中のマグネシアにて結合されて保護膜が形成されるため、強度が良好で、かつ結晶性及び基板への密着性の高い保護膜を得ることができる。また保護膜に放射すじや膜割れや干渉むら等の欠陥がなく、保護膜の外観は良好であり、保護膜の透明性も良好である。

【0011】請求項5に係る発明は、図1に示すように、請求項1又は2記載のFPD保護膜用コーティング液を用いて作製されたFPD保護膜を有するFPDである。この請求項5に記載されたFPD保護膜を有するFPDでは、FPDの特性を向上できる。

【0012】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施の形態を説明する。FPD保護膜用コーティング液は粉末と粉末用溶媒と分散剤とを混合して調製された粉末分散液と、バインダとバインダ用溶媒と添加剤とを混合して調製されたバインダ溶液の二液を混合して得られる。粉末としてはMgO粉末又は表面がフッ素改質されたMgO粉末〔以下、改質MgO粉末といふ〕が用いられ、粉末用溶媒としてはアルコールを主成分とする溶媒又はアルコールとエチレングリコール誘導体との混合溶媒が用いられ、分散剤としてはエチレングリコール誘導体を主成分とする分散剤が用いられる。MgO粉末及び改質MgO粉末の平均粒径は50Å～5μm、好ましくは100Å～2000Åである。また改質MgO粉末とは、表面がフッ化物層にて被覆されたMgO粉末であり、このフッ化物層はMgOとガス状フッ素化剤との反応によって得ることができ、ガス状フッ素化剤としては反応性の高さや汎用性の観点からフッ素ガス又はフッ化水素を用いることが好ましい。

50 【0013】アルコールを主成分とする溶媒としては、

メタノール、エタノール、フロバノール、 $\alpha$ -テルピネオール等が挙げられ、エチレングリコール誘導体としては、ジエタノールアミン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1-メトキシ-2-ブロバノール、1-エトキシ-2-ブロバノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、イソブロビルグリコール、ブチルセロソルブ等が挙げられる。またアルコールとエチレングリコール誘導体との混合溶媒としては、例えばメタノールとイソブロビルグリコールを所定の割合（例えば20:80の重量割合）で混合した混合溶媒等が挙げられる。エチレングリコール誘導体を主成分とする分散剤としては、上記エチレングリコール誘導体自体、即ちジエタノールアミン、ジエチレングリコール等が挙げられる。

【0014】バインダとしてはマグネシウムアルコキシド又はマグネシウムアセチルアセトナートを主成分とするバインダが用いられ、バインダ用溶媒としては上記粉末用溶媒と同様にアルコールを主成分とする溶媒又はアルコールとエチレングリコール誘導体との混合溶媒が用いられ、添加剤としては上記分散剤と同様にエチレングリコール誘導体を主成分とする添加剤が用いられ、これらを混合してバインダ溶液が調製される。マグネシウムアルコキシドを主成分とするバインダとしては、マグネシウムジメトキシド、マグネシウムジエトキシド、マグネシウム-1-メトキシ-2-ブロビレート、マグネシウムジブロボキシド等が挙げられ、マグネシウムアセチルアセトナートを主成分とするバインダとしては、マグネシウムのアセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタン等の $\beta$ -ジケトンと、アセト酢酸エチル、ベンゾイル酢酸エチルなどのケト酸エステルとのキレート化合物等が挙げられる。

【0015】このように構成されたコーティング液の調製方法を説明する。先ず粉末と粉末用溶媒と分散剤とを所定の割合で混合して粉末分散液を調製する。一方、バインダとバインダ用溶媒と添加剤とを所定の割合で混合してバインダ溶液を調製する。次に上記粉末分散液とバインダ溶液とを所定の割合で混合することにより、コーティング液が得られる。上記各液を混合する装置としてはペイントシェーカーやロールミル（例えば、3本ロールミル）等が用いられる。

【0016】粉末と粉末用溶媒と分散剤との混合割合（重量%）は（0.1～30）：（60～98）：（0.01～10）、好ましくは（5～25）：（70～95）：（0.5～2.5）であり、バインダとバインダ用溶媒と添加剤との混合割合（重量%）は（0.1～40）：（40～95）：（0.1～50）、好ましくは（2～25）：（50～90）：（5～40）である。上記混合割合は粉末分散液とバインダ溶液とを混合してコーティング液を作製したときのコーティング液を100重量%としたときの各成分（粉末、粉末用溶媒、分散剤、バインダ、バインダ用溶媒及び添加剤）の混合

割合を示す。上記粉末分散液中の分散剤は粉末を粉末分散液中に十分にかつ均一に分散させるために添加され、上記バインダ液中の添加剤はバインダの重合を抑制して安定化させる安定化剤として作用する。この結果、粉末分散液の調製時、即ち粉末の分散時には、重合性を有するバインダが存在しないので、粉末の分散により熱が発生しても、或いは粉末の表面に吸着水が存在しても、上記バインダの重合が進行することはない。またこの粉末分散液をバインダ溶液と混合しても、バインダは既に添加剤により安定化しているので、バインダの重合が進行することはなく、粉末が均一に分散された安定なコーティング液を得ることができる。

【0017】このように調製されたコーティング液を基板上に成膜し、50～200°Cの温度で乾燥した後、大気中300～650°Cの温度で焼成することにより、基板上に保護膜が形成される。コーティング液の成膜方法としては、スピンドルコート法、スクリーン印刷法、スプレーコート法、ディップコート法、ドクターブレード法等が挙げられる。この保護膜はコーティング液中に均一に分散した粉末が焼結によりバインダ中のマグネシアにて結合されるため、強度が良好で、かつ結晶性及び基板への密着性の高い保護膜を得ることができる。また保護膜に放射すじや膜割れや干渉むら等の欠陥がなく、保護膜の外観は良好であり、保護膜の透明性も良好である。従つて、この保護膜を図1に示すようなAC型のPDPの保護膜として用いると、PDPの特性を向上できる。即ちPDPの放電開始電圧や駆動電圧を低減できる。

【0018】なお、PDPは図1に示すように、背面ガラス基板11上に所定の間隔をあけて形成された隔壁12を介して前面ガラス基板13を被ることにより構成される。前面ガラス基板13の両面のうち背面ガラス基板11に対向する面には表示電極16及び透明誘電体層17を介して上記保護膜14が形成される。背面ガラス基板11と前面ガラス基板13と隔壁12とにより多数の放電セル18が区画形成され、背面ガラス基板11上には放電セル18内に位置しつつ上記表示電極16に対向するようアドレス電極19が形成される。また図1の符号21は放電セル18内には隔壁12の側面から背面ガラス基板11の上面にかけて形成された蛍光体層である。なお、この実施の形態では、FPDとしてPDPを挙げたが、PADC等でもよい。

【0019】

【実施例】次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

＜実施例1＞粉末として気相法により作製したMgO粉末（宇部マテリアルズ製、平均粒径500Å）【以下、MgO粉末1という】を3.0重量%と、溶媒としてメタノールとイソブロビルグリコールを20:80の重量割合で混合した混合溶媒【以下、メタノールとイソブロビルグリコールの混合溶媒という】を46.7重量%

と、分散剤としてジエタノールアミンを0.3重量%とをペイントシェーカーにて混合分散して粉末分散液を調製した。一方、バインダとしてマグネシウムジエトキシドを2.0重量%と、溶媒としてメタノールとイソプロピルグリコールの混合溶媒を44.0重量%と、添加剤としてジエタノールアミンを4.0重量%とを混合してバインダ溶液を調製した。上記のようにして得られた粉末分散液とバインダ溶液とを混合してコーティング液を得た。このコーティング液をガラス基板上にスピンドル法により成膜し、60°Cで乾燥した後、大気中580°Cで焼成した。この保護膜を実施例1とした。

【0020】<実施例2>粉末分散液を調製するためには、粉末として10.0重量%のMgO粉末1と、溶媒として39.0重量%のエチルセロソルブと、分散剤として1.0重量%のジエタノールアミンとを用いた。またバインダ溶液を調製するために、バインダとして2.0重量%のマグネシウムジエトキシドと、溶媒として44.0重量%のエチルセロソルブと、添加剤として4.0重量%のジエタノールアミンとを用いた。上記以外は実施例1と同様にしてガラス基板上に保護膜を形成した。この保護膜を実施例2とした。

【0021】<実施例3>粉末分散液を調製するためには、粉末として3.0重量%の表面をフッ素で改質したMgO粉末（原料MgO粉末：宇部マテリアルズ製、平均粒径500Å）【以下、改質MgO粉末1という】と、溶媒として46.7重量%のメタノールとイソプロピルグリコールの混合溶媒と、分散剤として0.3重量%のジエタノールアミンとを用いた。またバインダ溶液を調製するために、バインダとして2.0重量%のマグネシウムジエトキシドと、溶媒として44.0重量%のメタノールとイソプロピルグリコールの混合溶媒と、添加剤として4.0重量%のジエタノールアミンとを用いた。上記以外は実施例1と同様にしてガラス基板上に保護膜を形成した。この保護膜を実施例3とした。

【0022】<実施例4>粉末分散液を調製するためには、粉末として10.0重量%の改質MgO粉末1と、溶媒として39.0重量%のエチルセロソルブと、分散剤として1.0重量%のジエタノールアミンとを用いた。またバインダ溶液を調製するために、バインダとして2.0重量%のマグネシウムジエトキシドと、溶媒として44.0重量%のエチルセロソルブと、添加剤として4.0重量%のジエタノールアミンとを用いた。上記以外は実施例1と同様にしてガラス基板上に保護膜を形成した。この保護膜を実施例4とした。

【0023】<実施例5>粉末分散液を調製するためには、粉末として3.0重量%のMgO粉末1と、溶媒として46.7重量%のメタノールとイソプロピルグリコールの混合溶媒と、分散剤として0.3重量%のジエタノールアミンとを用いた。またバインダ溶液を調製するために、バインダとして10.0重量%のマグネシウム

ジエトキシドと、溶媒として25.0重量%のメタノールとイソプロピルグリコールの混合溶媒と、添加剤として15.0重量%のジエタノールアミンとを用いた。上記以外は実施例1と同様にしてガラス基板上に保護膜を形成した。この保護膜を実施例5とした。

【0024】<実施例6>粉末分散液を調製するためには、粉末として3.0重量%のMgO粉末1と、溶媒として46.7重量%のメタノールとイソプロピルグリコールの混合溶媒と、分散剤として0.3重量%のジエタノールアミンとを用いた。またバインダ溶液を調製するために、バインダとして2.0重量%のマグネシウムジエトキシドと、溶媒として44.0重量%のメタノールとイソプロピルグリコールの混合溶媒と、添加剤として4.0重量%のジエタノールアミンとを用いた。上記以外は実施例1と同様にしてガラス基板上に保護膜を形成した。この保護膜を実施例6とした。

【0025】<実施例7>粉末分散液を調製するためには、粉末として3.0重量%のMgO粉末1と、溶媒として46.7重量%のエチルセロソルブと、分散剤として0.3重量%のジエチレングリコールとを用いた。またバインダ溶液を調製するために、バインダとして2.0重量%のマグネシウムベンゾイルアセトネットと、溶媒として44.0重量%のエチルセロソルブと、添加剤として4.0重量%のジエチレングリコールとを用いた。上記以外は実施例1と同様にしてガラス基板上に保護膜を形成した。この保護膜を実施例7とした。

【0026】<実施例8>粉末として気相法により作製したMgO粉末（宇部マテリアルズ製、平均粒径100Å）【以下、MgO粉末2という】を3.0重量%と、溶媒としてα-テルピネオールを16.7重量%と、分散剤としてジエタノールアミンを0.3重量%とを3本ロールミルにて混合分散して粉末分散液を調製した。一方、バインダとしてマグネシウムジエトキシドを20.0重量%と、溶媒としてα-テルピネオールを40.0重量%と、添加剤としてジエタノールアミンを20.0重量%とを混合してバインダ溶液を調製した。上記のようにして得られた粉末分散液とバインダ溶液とを混合してコーティング液を得た。このコーティング液をガラス基板上にスクリーン印刷法により成膜し、150°Cで乾燥した後、大気中580°Cで焼成した。この保護膜を実施例8とした。

【0027】<実施例9>粉末分散液を調製するためには、粉末として3.0重量%の表面をフッ素で改質したMgO粉末（原料MgO粉末：宇部マテリアルズ製、平均粒径100Å）【以下、改質MgO粉末2という】と、溶媒として16.7重量%のα-テルピネオールと、分散剤として0.3重量%のジエタノールアミンとを用いた。またバインダ溶液を調製するために、バインダとして20.0重量%のマグネシウムジエトキシド

と、溶媒として40.0重量%のα-テルピネオールと、添加剤として20.0重量%のジエタノールアミンとを用いた。上記以外は実施例8と同様にしてガラス基板上に保護膜を形成した。この保護膜を実施例9とした。

【0028】<実施例10>粉末分散液を調製するため、粉末として3.0重量%のMgO粉末2と、溶媒として16.7重量%のα-テルピネオールと、分散剤として0.3重量%のジエチレングリコールとを用いた。またバインダ溶液を調製するために、バインダとして15.0重量%のマグネシウムベンゾイルアセトネットと、溶媒として45.0重量%のα-テルピネオールと、添加剤として20.0重量%のジエチレングリコールとを用いた。上記以外は実施例8と同様にしてガラス基板上に保護膜を形成した。この保護膜を実施例10とした。

【0029】<比較例1>最初から粉末として3.0重量%のMgO粉末1と、溶媒として90.7重量%のメタノールとイソプロピルグリコールの混合溶媒と、分散剤として4.3重量%のジエタノールアミンと、バインダとして2.0重量%のマグネシウムジエトキシドとをペイントシェーカーにて混合した。上記以外は実施例1と同様にしてガラス基板上に保護膜を形成した。この保護膜を比較例1とした。

【0030】<比較例2>最初から粉末として3.0重

\* 量%のMgO粉末2と、溶媒として56.7重量%のα-テルピネオールと、分散剤として20.3重量%のジエタノールアミンと、バインダとして20.0重量%のマグネシウムジエトキシドとを3本ロールミルにて混合した。上記以外は実施例8と同様にしてガラス基板上に保護膜を形成した。この保護膜を比較例2とした。

【0031】<比較試験1及び評価>実施例1~7及び比較例1の保護膜(スピニコート法)を形成するためのコーティング液の各成分を表1に示す。また実施例1~10及び比較例1の保護膜の外観、可視光透過率及び鉛筆硬度をそれぞれつぎのようにして測定した。保護膜の外観は目視により観察し、放射すじ・膜割れ・干渉むら等の欠陥の有無により評価した。具体的には、保護膜に欠陥がなく良好なものを○とし、欠陥が僅かに確認できたものを△とし、欠陥が比較的多く確認できたものを×とした。可視光透過率は所定の波長の可視光(波長:550nm)を保護膜に照射したときの透過率を表した。鉛筆硬度はJIS K 5400に準じて評価した。即ち、所定の硬度(B~6B)を有する鉛筆を用意し、軟らかい鉛筆(6B)から硬い鉛筆(5B~B)で順に所定の力で保護膜を引っ掻き、初めて保護膜に引っ掻き傷が生じた鉛筆の硬度を保護膜の鉛筆硬度として求めた。これらの結果を表1に示す。

【0032】

\* 【表1】

|      | 粉末分散液       |             |              | バインダ溶液        |             |              | 保護膜<br>(スピニコート法) |                   |      |
|------|-------------|-------------|--------------|---------------|-------------|--------------|------------------|-------------------|------|
|      | 粉末<br>(重量%) | 溶媒<br>(重量%) | 分散剤<br>(重量%) | バインダ<br>(重量%) | 溶媒<br>(重量%) | 添加剤<br>(重量%) | 外観               | 可視光<br>透過率<br>(%) | 鉛筆硬度 |
| 実施例1 | A<br>(3.0)  | F<br>(46.7) | H<br>(0.3)   | C<br>(2.0)    | F<br>(44.0) | H<br>(4.0)   | ○                | 94.6              | 3B   |
| 実施例2 | A<br>(10.0) | G<br>(39.0) | H<br>(1.0)   | C<br>(2.0)    | G<br>(44.0) | H<br>(4.0)   | △                | 90.8              | 5B   |
| 実施例3 | B<br>(3.0)  | F<br>(46.7) | H<br>(0.3)   | C<br>(2.0)    | F<br>(44.0) | H<br>(4.0)   | ○                | 95.2              | 4B   |
| 実施例4 | B<br>(10.0) | G<br>(39.0) | H<br>(1.0)   | C<br>(2.0)    | G<br>(44.0) | H<br>(4.0)   | ○                | 92.1              | 4B   |
| 実施例5 | A<br>(3.0)  | F<br>(46.7) | H<br>(0.3)   | C<br>(10.0)   | F<br>(25.0) | H<br>(15.0)  | ○                | 96.6              | 3B   |
| 実施例6 | A<br>(3.0)  | F<br>(46.7) | H<br>(0.3)   | D<br>(2.0)    | F<br>(44.0) | H<br>(4.0)   | ○                | 91.2              | 4B   |
| 実施例7 | A<br>(3.0)  | G<br>(46.7) | I<br>(0.3)   | E<br>(2.0)    | G<br>(44.0) | I<br>(4.0)   | △                | 87.8              | 5B   |
| 比較例1 | A<br>(3.0)  | F<br>(90.7) | H<br>(4.3)   | C<br>(2.0)    | -           | -            | ×                | 62.7              | 6B以下 |

【0033】なお、上記表1において、

Aは粉末:MgO粉末(宇部マテリアルズ製、平均粒径500Å)、

Bは粉末:表面がフッ素で改質されたMgO粉末(原料MgO粉末:宇部マテリアルズ製、平均粒径500Å)、

Cはバインダ:マグネシウムジエトキシド[Mg(OEt)<sub>2</sub>]、

Dはバインダ:マグネシウム-1-メトキシ-2-プロピレート[Mg(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]、

Eはバインダ:マグネシウムベンゾイルアセトネット[Mg(bzac)<sub>2</sub>]、

Fは溶媒：メタノールとイソプロピルグリコールを2

O: 80の重量割合で混合した混合溶媒、

Gは溶媒：エチルセロソルブ、

Hは分散剤及び添加剤：ジエタノールアミン、

Iは分散剤及び添加剤：ジエチレングリコールをそれぞれ示す。

【0034】表1から明らかなように、保護膜の外観は実施例1～7では放射すじ・膜割れ・干渉むらが殆どなく良好であったのに対し、比較例1では放射すじ・膜割れ・干渉むらが比較的多かった。また保護膜の可視光透過率は実施例1～7では87.8%～96.6%と極めて高かったのに対し、比較例1では62.7%と低かつ

\*た。更に保護膜の鉛筆硬度は実施例1～7では3B～5Bと比較的硬かったのに対し、比較例1では6B以下と軟らかかった。

【0035】<比較試験2及び評価>実施例8～10及び比較例2の保護膜（スクリーン印刷法）を形成するためのコーティング液の各成分を表2に示す。また実施例8～9及び比較例2の保護膜の外観、可視光透過率及び鉛筆硬度を上記比較試験1と同様にそれぞれ測定した。これらの結果を表2に示す。

10 【0036】

【表2】

\*

|       | 粉末分散液       |             |              | バインダ溶液        |             |              | 保護膜<br>(スクリーン印刷法) |                   |      |
|-------|-------------|-------------|--------------|---------------|-------------|--------------|-------------------|-------------------|------|
|       | 粉末<br>(重量%) | 溶媒<br>(重量%) | 分散剤<br>(重量%) | バインダ<br>(重量%) | 溶媒<br>(重量%) | 添加剤<br>(重量%) | 外観                | 可視光<br>透過率<br>(%) | 鉛筆硬度 |
| 実施例8  | A<br>(3.0)  | E<br>(16.7) | F<br>(0.3)   | C<br>(20.0)   | E<br>(40.0) | F<br>(20.0)  | ○                 | 92.1              | 5B   |
| 実施例9  | B<br>(3.0)  | E<br>(16.7) | F<br>(0.3)   | C<br>(20.0)   | E<br>(40.0) | F<br>(20.0)  | ○                 | 92.2              | 5B   |
| 実施例10 | A<br>(3.0)  | E<br>(16.7) | G<br>(0.3)   | D<br>(15.0)   | E<br>(45.0) | G<br>(20.0)  | △                 | 87.8              | 4B   |
| 比較例2  | A<br>(3.0)  | E<br>(56.7) | F<br>(20.3)  | C<br>(20.0)   | —           | —            | ×                 | 46.3              | 6B以下 |

【0037】なお、上記表2において、

Aは粉末：MgO粉末（宇部マテリアルズ製、平均粒径100Å）、

Bは粉末：表面がフッ素で改質されたMgO粉末（原料MgO粉末：宇部マテリアルズ製、平均粒径100Å）、

Cはバインダ：マグネシウムジエトキシド [Mg(OEt)<sub>2</sub>]、

Dはバインダ：マグネシウムベンゾイルアセトネート [Mg(bzao)<sub>2</sub>]、

Eは溶媒：α-テルピネオール、

Fは分散剤及び添加剤：ジエタノールアミン、

Gは分散剤及び添加剤：ジエチレングリコールをそれぞれ示す。

【0038】表2から明らかなように、保護膜の外観は実施例8～10では放射すじ・膜割れ・干渉むらが殆どなく良好であったのに対し、比較例2では放射すじ・膜割れ・干渉むらが比較的多かった。また保護膜の可視光透過率は実施例8～10では87.8%～92.2%と極めて高かったのに対し、比較例2では46.3%と低かった。更に保護膜の鉛筆硬度は実施例8～10では4B～5Bと比較的硬かったのに対し、比較例2では6B以下と軟らかかった。

【0039】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、コーティング液が分散剤によりMgO粉末等を粉末分散液

中に十分にかつ均一に分散させて調製された粉末分散液と、添加剤によりバインダを安定化させて調製されたバインダ溶液との二液の混合物であるので、バインダの重合を抑制でき、MgO粉末等が均一に分散され、かつ安定したコーティング液を得ることができる。即ち、粉末分散液の調製時に重合性を有するバインダが存在しないので、MgO粉末等の分散による発熱やMgO粉末等の表面における吸着水の存在によっても、上記バインダの重合が進行することはない。またこの粉末分散液をバインダ溶液と混合しても、バインダは既に添加剤により安定化しているので、バインダの重合が進行することなく、MgO粉末等が均一に分散された安定なコーティング液を得ることができる。

【0040】またエチレングリコール誘導体としてジエタノールアミンを用いれば、MgO粉末等を粉末分散液中に十分にかつ均一に分散できる。またMgO粉末等と粉末用溶媒と分散剤とを混合して粉末分散液を調製し、バインダとバインダ用溶媒と添加剤とを混合してバインダ溶液を調製した後に、上記粉末分散液と上記バインダ溶液を混合してコーティング液を調製すれば、大掛かりな装置を必要とする電子ビーム蒸着法やスパッタリング法と比較して、本発明では大掛かりな装置は不要となり、比較的容易にかつ短時間でコーティング液を調製することができる。

【0041】またFPD保護膜を上記コーティング液を用いて作製すれば、コーティング液中に均一に分散した

粉末が焼結によりバインダ中のマグネシアにて結合され  
て保護膜が形成されるため、強度が良好で、かつ結晶性  
及び基板への密着性の高い保護膜を得ることができる。  
また保護膜に放射すじや膜割れや干渉むら等の欠陥が発  
生せず、保護膜の外観は良好であり、保護膜の透明性も  
向上できる。更にF P D 保護膜を有するF P D を上記コ  
ーティング液を用いて作製すれば、F P D の特性を向上  
できる。特にP D P 保護膜を有するP D P を上記コート

イング液を用いて作製すれば、P D P の放電開始電圧や  
駆動電圧を低減でき、P D P の特性を向上できる。

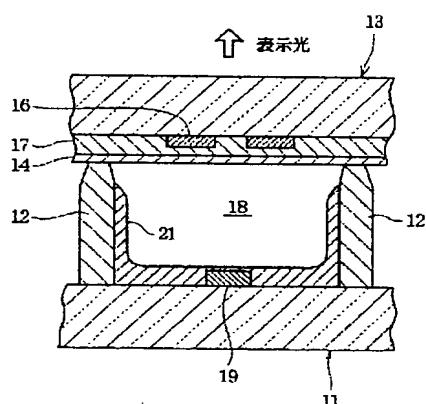
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施形態のコーティング液を用いて作製  
された保護膜を有するP D P の要部断面図。

【符号の説明】

14 保護膜 (F P D 保護膜)

【図1】



14 保護膜 (F P D 保護膜)

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G059 AA08 AB09 AC16 AC18 EA01  
EB05 EB07 FA28 FA29 FB05  
4J038 AA011 HA196 JA19 JA20  
JA23 JA26 JA46 JB09 JC38  
KA06 KA15 KA20 LA06 MA02  
MA07 MA09 MA10 NA01 NA24  
PA19 PB08 FC01  
5C040 FA01 GB03 GB14 GE07 JA02  
JA22 KA14 KA17 KB04 KB19  
LA17 MA23

## PLASMA DISPLAY MEMBER, PLASMA DISPLAY, AND INORGANIC MATERIAL PASTE

**Patent number:** JP2003272530  
**Publication date:** 2003-09-26  
**Inventor:** OKUYAMA KENTARO; TSUKAMOTO JUN  
**Applicant:** TORAY INDUSTRIES  
**Classification:**  
- **international:** H01J11/02; H01J9/02  
- **european:**  
**Application number:** JP20020071656 20020315  
**Priority number(s):** JP20020071656 20020315

### Abstract of JP2003272530

<P>PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plasma display and a plasma display member capable of working with a low address voltage, a low discharge start voltage, and a low power consumption and provide an inorganic material paste capable of accomplishing them. <P>SOLUTION: The plasma display and the plasma display member include carbon nanotube, and the inorganic material paste includes the carbon nanotube as its raw material. <P>COPYRIGHT: (C)2003,JPO

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-272530

(P2003-272530A)

(43)公開日 平成15年9月26日 (2003.9.26)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 01 J 11/02  
9/02

識別記号

F I

H 01 J 11/02  
9/02

テーコート(参考)

B 5 C 0 2 7  
F 5 C 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L. (全 12 頁)

(21)出願番号

特願2002-71656(P2002-71656)

(22)出願日

平成14年3月15日 (2002.3.15)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 奥山 健太郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 塚本 遼

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プラズマディスプレイ部材およびプラズマディスプレイならびに無機材料ペースト

(57)【要約】

【課題】アドレス電圧ならびに放電開始電圧が低く、低消費電力なプラズマディスプレイおよびプラズマディスプレイ部材、並びにこれを実現する無機材料ペーストを提供することを目的とする。

【解決手段】カーボンナノチューブを含んだプラズマディスプレイおよびプラズマディスプレイ部材、ならびにその原料となるカーボンナノチューブを含んだ無機材料ペースト。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】前面板と背面板からなる放電空間内に放電ガスを含み、蛍光体層が形成されてなるプラズマディスプレイであって、前面板および／または背面板にカーボンナノチューブを含むことを特徴とするプラズマディスプレイ。

【請求項2】放電空間にカーボンナノチューブが露出していることを特徴とする請求項1に記載のプラズマディスプレイ。

【請求項3】前面板が透明誘電体層を有し、背面板が誘電体層、隔壁層、蛍光体層を有するプラズマディスプレイであって、これらの層から選ばれる少なくとも1層以上にカーボンナノチューブを含むことを特徴とする請求項1に記載のプラズマディスプレイ。

【請求項4】前面板の透明誘電体層、背面板の誘電体層、隔壁層、蛍光体層のうち、少なくとも1層に、カーボンナノチューブを0.01～3重量%含有していることを特徴とする請求項3に記載のプラズマディスプレイ。

【請求項5】無機材料と有機バインダーからなる無機材料ペーストであって、カーボンナノチューブを含むことを特徴とする無機材料ペースト。

【請求項6】カーボンナノチューブが無機材料中に0.01～3重量%含有されていることを特徴とする請求項5に記載の無機材料ペースト。

【請求項7】無機材料の主成分が、蛍光体、隔壁用ガラス、誘電体用ガラス、透明誘電体用ガラスのいずれかであることを特徴とする請求項5に記載の無機材料ペースト。

【請求項8】請求項5～7のいずれかに記載の無機材料ペーストを用いて製造されたことを特徴とするプラズマディスプレイ部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマディスプレイ（以下、PDPと略す）、プラズマディスプレイ部材ならびにそれらの原料となる無機材料ペーストに関する。

## 【0002】

【従来の技術】薄型・大型テレビに使用できるディスプレイとして、PDPが注目されている。PDPの構造例の分解斜視図を図1に示す。PDPは複数の放電電極が形成された前面板と蛍光体層が形成された背面板からなる放電空間にXe-N<sub>2</sub>混合ガスなどの放電ガスが封入されており、放電電極に電圧を印加することで放電を生じさせ、放電により発生した紫外線により蛍光体を励起し可視発光させることで表示を行っている。例えば、サスティン電極、スキャン電極が形成された前面板とアドレス電極が形成された背面板からなる3面電極型のPDPでは、アドレス電極とサスティン電極に電圧を印加す

ることで放電を生じさせ表示したいセルを選択し、その後前面板のサスティン電極とスキャン電極に200V程度の高電圧を印加し、選択セルの表示を行っている。

【0003】このようにPDPでは、非常に高い電圧を印加し表示セルの選択や表示を行っているので、消費電力が大きい。また、高耐圧ICドライバーを使用しているため、ドライバーのコストが高くなりやりやすい。

【0004】PDPの放電特性は、放電ガスの種類、組成、ガス圧、電極間のギャップ、MgO保護膜の2次電子放出特性などに影響される。前述の課題に対しては、例えば、特開平8-255562号公報では、MgO保護膜の成膜中にオゾンを導入し、酸化の効率を上げMgO膜の膜質を向上させることで、放電特性を安定化する技術が開示されている。また、特開平8-287833号公報には、<111>に配向させたMgO保護膜を積層することで、MgO保護膜の2次電子放出係数を大きくすることが示されている。

【0005】しかし、これら手段によっても、まだ、放電開始電圧やアドレス電圧の低減は不十分であり、消費電力の低減という点では満足されるものではなかった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、従来の技術における前述した課題に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、放電開始電圧やアドレス電圧の低減を図ることで、低消費電力なプラズマディスプレイを提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は、以下の構成を有する。すなわち、前面板と背面板からなる放電空間内に放電ガスを含み、蛍光体層が形成されてなるプラズマディスプレイであって、前面板および／または背面板にカーボンナノチューブを含むことを特徴とするプラズマディスプレイである。

【0008】また、本発明は、前面板が透明誘電体層を有し、背面板が誘電体層、隔壁層、蛍光体層を有するプラズマディスプレイであって、これらの層から選ばれる少なくとも1層以上にカーボンナノチューブを含むことを特徴とするプラズマディスプレイである。

【0009】また、本発明は、無機材料と有機バインダーからなる無機材料ペーストであって、カーボンナノチューブを含むことを特徴とする無機材料ペーストである。

【0010】さらに、本発明のプラズマディスプレイは、上記の無機材料ペーストを用いて作製されるディスプレイ用部材を用いてなることを特徴とする。

## 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態について説明する。まず、本発明のプラズマディスプレイについて説明する。以下に図1を用いて、プラズマディスプレイとして最も一般的なAC型プラズマディス

3  
ブレイを例に取りその基本的構造などについて説明するが、必ずしもこの構造には限定されない。なお、A C型とは、電源方式が交流であり、構造的には、直流であるD C型と比較して、誘電体層を有する点などが相違する。図1の通り、プラズマディスプレイは、前面板および／または背面板に形成された蛍光体層13～15（図1の場合、背面板8のみに蛍光体層が形成されている）が内部空間内に面しているように、該前面板1と該背面板8を封着してなる部材において、前記内部空間内に放電ガスが封入されてなるものである。すなわち、前面板1には、表示面側の基板であり表示用放電のための透明電極（サスティン電極4、スキャン電極3）が形成されている。より低抵抗な電極を形成する目的で透明電極の背面側にバス電極5を形成してもよい。但し、バス電極5は材質がA g、C r／C u／C r等で構成されていて、不透明であることが多い。従って、前記透明電極とは異なり、セルの表示の邪魔となるので、表示面の外縁部に設けることが好ましい。A C型プラズマディスプレイの場合、電極および透明誘電体層6の保護膜としてM gO保護膜7が形成される場合が多い。背面板8には、表示させるセルをアドレス選択するための電極（アドレス電極10）が形成されている。セルを仕切るための隔壁層12や蛍光体層13～15は前面板1、背面板8のどちらかまたは両方に形成してもよいが、図1のよう背面板8のみに形成される場合が多い。プラズマディスプレイは、前記前面板1と前記背面板8は封着され、両者の間の内部空間には、X e-N e、X e-N e-H e等の放電ガスが封入されているものである。

【0012】本発明のプラズマディスプレイは、前面板と背面板からなる放電空間内に放電ガスを含み、蛍光体層が形成されてなるプラズマディスプレイであって、前面板および／または背面板にカーボンナノチューブ（以下、「C NT」という）を含むことが必要である。ここで、カーボンナノチューブとは、従来のカーボンファイバーと異なり非常に細く、直径がナノメートルオーダーである。さらに、中心に空洞を持ち、外径にある炭素は完全にグラファイト化し、六員環ネットワークの結晶性が高い。前面板および／または背面板にカーボンナノチューブを含むことで、放電開始電圧やアドレス電圧を低減することができる。このような駆動電圧低減のメカニズムは詳細には分かっていないが、次の通り考えている。

【0013】カーボンナノチューブは、その名の通り、非常にアスペクト比が高く（例えば、直径数nmに対して長さ数μm程度）、その性質は金属的～半導体であるので、カーボンナノチューブの先端部分には電界が集中しやすい。したがって、カーボンナノチューブが無い場合に比べて、局所的に電界強度が高い部分が生じるので、放電が生じる電圧が低くなる。また、「カーボンナノチューブの基礎」（斎藤弥八、板東俊治著、コロナ社

（1998））に示されているように、カーボンナノチューブは電子の放出特性に優れているため、一端生じた放電が安定化しやすい、すなわち放電が生じる電圧を低くすることができる。ここで、放電開始電圧とは、前面板のサスティン電極とスキャン電極間にパルス電圧を印加していき、全画素が放電したときの電圧や、さらに全画素放電時からパルス電圧を減少させていき、1画素以上が放電を停止した電圧をさす。また、アドレス電圧は、アドレス期間と表示期間を分割した“ADS法”における駆動波形にもよるが、表示期間においてサスティン電極とスキャン電極間に一定値のパルス電圧を印加しておき、徐々にアドレス電極に印加する電圧を増加させた場合、全画素の表示が可能となった最小の電圧をいう。

【0014】カーボンナノチューブは、グラファイトの1枚面（グラフェンシート）を巻いた筒状の形状を有しており、筒が1層の単層カーボンナノチューブ（以下、SWC NTという）と、1本のカーボンナノチューブに同心の筒が複数枚ある多層カーボンナノチューブ（MWC NT）がある。本発明において用いられるカーボンナノチューブは特に限定されず、SWC NT、MWC NTの区別なく好ましく用いることができるが、できるだけ、不純物が少ない方が好ましい。サイズは、特に限定されないが、好ましくは、直径0.5nm～50nmの範囲内、長さ0.1μm～50μmの範囲内である。より好ましくは、直径0.5nm～30nmの範囲内、長さ0.5μm～20μmの範囲内である。

【0015】カーボンナノチューブの製造方法は、特に限定はされないが、アーク放電法、レーザー蒸着法、ベンゼンなどの熱分解法などで製造することができる。例えば、アーク放電法では、グラファイトの電極を近接させ、直流または交流でアークを飛ばすことで、容器内壁にカーボンナノチューブを含んだ煤を作製し、この煤を精製することで、カーボンナノチューブを取り出す。

【0016】SWC NTを作成する場合は、鉄属、白金属、希土類、およびこれらの混合系の触媒を用いることができる。例えば、Fe、Ni、Co、Rh、Pd、Y、La、Ceなどである。カーボンナノチューブ以外の不純物、例えば、非晶質カーボンナノ粒子、フラーイン類、触媒金属はできるだけ、少ない方が好ましい。フラーイン類は、トルエン、二硫化炭素、ベンゼン、クロロベンゼンなどの有機溶媒によるソックスレー抽出が可能である。フラーイン類以外の不純物を取り除く精製法は、SWC NTの場合、水熱法、遠心分離法、限外ろ過法、MWC NTの場合、酸化法、遠心分離法などが好ましく利用できる。

【0017】例えば、SWC NTの水熱法では、カーボンナノチューブを含んだ煤を煮沸し、乾燥させた後、上記ソックスレー抽出によりフラーイン類を取り除き、しきる後、大気中において数百°C（例えば、500°C）で

熱処理することでナノチューブ以外を除去できる。必要に応じ、酸やアルカリを用いて触媒金属を取り除くこともできる。

【0018】MWCNTの酸化法は、基本的にはSWCNTの水熱法と同様に燃焼によりナノチューブ以外を燃やしてしまう方法や、酸化剤（例えば、マンガン酸カリウム、過酸化水素（+濃硫酸）など）により酸化させる方法である。

【0019】また、本発明においては、放電空間にカーボンナノチューブが露出していることが好ましい。放電空間にカーボンナノチューブが露出していることで、カーボンナノチューブから放出される2次電子が放電空間に離脱しやすいので、放電電圧が低減しやすくなるだめである。

【0020】カーボンナノチューブを露出させる方法としては、カーボンナノチューブを含む層を形成後に、スパッタリング、イオン照射、レーザー照射、紫外線照射などの物理的手法や、酸やアルカリによるエッチングなどの化学的手法を使用することが挙げられる。

【0021】カーボンナノチューブは、前面板の透明誘電体層、背面板の誘電体層、隔壁層、蛍光体層の中から選ばれる少なくとも1層以上に含むことが好ましい。カーボンナノチューブがあると、局的に電界強度の集中する場所ができるので、カーボンナノチューブを含まない場合に比べて放電電圧が低減できる。そのため、いずれかの1層以上にカーボンナノチューブを含むことで、電界強度が集中する場所を形成できるからである。より好ましくは、透明誘電体層、MgO保護膜、蛍光体層のいずれかまたは全てに含むことがよい。これは、いずれの層も放電空間に近いために電界集中の効果を発現しやすく、および／または放電空間に露出しやすいからである。

【0022】次に、本発明の無機材料ペーストおよびこれを用いて作製されるプラズマディスプレイについて説明する。

【0023】本発明の無機材料ペーストは、無機材料と有機バインダーからなる無機材料ペーストであって、カーボンナノチューブを含むことが必要である。無機材料中にカーボンナノチューブを含むことで、プラズマディスプレイ部材の放電開始電圧やアドレス電圧を低減できる。すなわち、低消費電力なプラズマディスプレイを作成することができる。無機材料とは、図1に示した透明誘電体層、誘電体層、隔壁層、蛍光体層の各層の原料である。有機バインダーは、塗布性、無機材料の分散性、ペーストボットライフ等を考慮し選定されるが、具体的には後述の通りである。

【0024】カーボンナノチューブは、無機材料中に0.01～3重量%含有されていることが好ましい。より好ましくは、0.05～1.0重量%である。さらに好ましくは、0.08～0.5重量%である。0.01

重量%よりもカーボンナノチューブが少ない場合、放電電圧の低減効果が発現されにくくなる。また、3重量%よりも多い場合、カーボンナノチューブの分散性が低下しやすい傾向があり、部分的に放電特性が異なり、ちらつきが生じやすい傾向がある。

【0025】無機材料ペーストの作成方法は、特に限定されないがビーズミル、ローラーミル、3本ロールミルなどの混練方法で行うことができる。

【0026】以下に、図1に示した構造のAC型プラズマディスプレイの製造方法について説明するが、必ずしもこの構造には限定されない。すなわち、前面板には、表示面側の基板であり表示用放電のための電極（サスティン電極、スキャン電極）が形成されており、AC型プラズマディスプレイの場合、電極の透明誘電体層およびその保護膜としてMgO薄膜が形成される場合が多い。背面板には、表示させるセルをアドレス選択するための電極（アドレス電極）が形成されている。セルを仕切るための隔壁層や蛍光体層は前面板、背面板のどちらかまたは両方に形成してもよいが、背面板のみに形成される場合が多い。

【0027】（部材作製工程）以下に、前面板の透明誘電体層、MgO保護膜層、背面板の誘電体層、隔壁層、蛍光体層にカーボンナノチューブを含んだ場合について説明するが、これらのいずれか一つ以上にカーボンナノチューブを含むことが好ましい。

【0028】まず、部材作製工程に關し、前面板の作製方法について述べる。

【0029】前面板に用いるガラス基板については、特に限定しないが、一般的にはソーダライムガラスやソーダライムガラスをアニール処理したガラス、または、高歪み点ガラス（例えば、旭硝子社製“PD-200”）、日本電気硝子社製の“PP8”などを用いることができる。ガラス基板のサイズは特に限定はなく、厚みは1～5mmのものを用いることができる。

【0030】まず、ガラス基板上に、放電のための複数の電極を形成する。電極形成法としては、例えば、酸化錫、ITOなどの透明電極をリフトオフ法、フォトエッチング法などによって、銀やアルミ、銅、金、ニッケル等をスクリーン印刷や感光性導電ペーストを用いたフォトリソグラフィー法によってパターン形成してもよい。また、より低抵抗な電極を形成する目的で透明電極の上にバス電極を形成してもよい。

【0031】次に、放電のための複数の電極を形成したガラス基板上に、透明誘電体層をスクリーン印刷やスリットダイなどにより形成するが、この場合、本発明のカーボンナノチューブを含んだ透明誘電体層ペーストを用いることができる。また、ペーストを直接塗布するのではなく、あらかじめカーボンナノチューブを含んだ透明誘電体ペーストをシート状に成形したものを用いること50もできる。透明誘電体材料は特に限定されないが、使用

する電極材料などにより、 $PbO$ 、 $B_2O_3$ 、 $SiO_2$ などを含有するガラス等や $ZnO$ 系ガラスが適用される。透明誘電体材料は、ITOなどの透明電極との反応抑制やバス電極に銀を用いた場合の着色抑制を目的とした高軟化点ガラス（サスティン電極、スキャン電極側）と、透過率向上を目的とした低軟化点ガラス（ $MgO$ 保護膜層側）を積層した材料でもよい。透明誘電体層中には気泡やクラックがあると絶縁破壊を生じたり、絶縁破壊に至らなくとも部分放電が生じ放電電流が不安定になるので、できるだけ少ない方がよい。透明誘電体層全体にカーボンナノチューブを含んでもよいが、カーボンナノチューブを含まない透明誘電体層を形成しておき、更に放電空間に近接する面にカーボンナノチューブを含んだ透明誘電体層を形成するのが、コスト面で優れている。例えば、透明誘電体層を $30\mu m$ 程度形成する場合、放電ための複数の電極を形成した側に $20\mu m$ 程度の従来のカーボンナノチューブを含まない透明誘電体層を形成し、さらにカーボンナノチューブを含んだ透明誘電体層を形成する。放電電圧の低減効果としては、できるだけ放電空間に近い側にカーボンナノチューブを含むことが有効である。これは、放電空間に近いため、放電空間に露出したカーボンナノチューブが多くなるためであると考えられる。透明誘電体材料においては、カーボンナノチューブの有無により、材料の組成やガラス軟化点、熱膨張係数を適宜調節することもできる。

【0032】透明誘電体層用ペーストの有機バインダーには、塗布方法や塗布厚みなどにより適宜調整できるが、後述するセルロース系樹脂やアクリル系樹脂が使用できる。有機バインダー中の溶媒は使用する樹脂成分を十分溶解出来るものであれば特に限定されないが、例えば、テルビネオールなどを用いることができる。さらに、必要に応じ、分散剤、可塑剤、消泡剤、助燃剤、チキソ剤などを含むことも出来る。樹脂成分と溶媒の比率や無機材料と有機バインダーの比率は、限定されず、塗布方法や塗布厚みなどにより任意に設定できる。焼成温度も特に限定されないが、ガラス基板、有機バインダーの分解温度、ガラス材料の軟化点から適宜調整できるが、一般的には $500\sim650^{\circ}C$ 程度が使用される。

【0033】放電電圧の低減という観点から、カーボンナノチューブの長軸が透明誘電体層の面内から立ち上っている方がよい。好ましくは、できるだけ $90^{\circ}$ 度近くまで立ち上げている割合が高い方がよい。

【0034】カーボンナノチューブを分散させるには、あらかじめテトラヒドロフラン（THF）、クロロホルム、クロロベンゼン、ジメチルホルムアミド（DMF）などの溶媒に入れ超音波照射などで分散させたものを用いることもできる。

【0035】また、カーボンナノチューブを面内から立ち上った方向に配向させるには、カーボンナノチューブを含んだペーストを塗布後、電界や磁界を塗膜と垂直

方向に印加しながら溶媒が揮発する温度で乾燥させればよい。電界や磁界の大きさ、印加時間などは、ペースト粘度、カーボンナノチューブの種類、濃度などにより適宜調節することができる。

【0036】放電のための複数の電極、透明誘電体層を形成したガラス基板上に、放電によるイオン衝撃からの保護を目的として $MgO$ 膜を形成することも好ましい。形成手法は、電子ビーム蒸着法、プラズマ蒸着法、イオンビームアシスト蒸着法、 $Mg$ ターゲットの反応性スパッタ法、イオンビームスパッタ法、CVD法などが適用できる。本発明は放電電圧の低減に関するので、 $MgO$ 保護膜中にもカーボンナノチューブを含んでもよい。具体的には、通常 $MgO$ 保護膜は数百nm以上形成されるが、一度、所定の膜厚まで $MgO$ 保護膜を形成し、カーボンナノチューブを溶媒中に分散させたスラリーを塗布（例えば、スプレー噴霧）し、更に、 $MgO$ 保護膜を形成する。最後に形成する $MgO$ 保護膜は、放電電圧の低減という観点から、あらかじめ塗布したカーボンナノチューブが完全に覆われない程度の膜厚で形成するのがよい。

【0037】次に背面板の作製方法について述べる。背面板に用いるガラス基板は、前面板の説明において述べたものと同様のものを用いることができる。

【0038】ガラス基板上に、スクリーン印刷や感光性導電ペーストを用いたフォトリソグラフィー法によつて、銀やアルミ、銅、金、ニッケル、酸化錫、ITO等を含むアドレス電極層をパターン形成する。さらに、放電の安定化のためにアドレス電極層の上に誘電体層を設けても良い。誘電体層を設ける場合、誘電体材料の誘電率や誘電体層の厚みは、プラズマディスプレイの駆動波形により適宜設定できるが、気泡やクラックなどがないことがよい。気泡やクラックがあると絶縁性が低下し、絶縁破壊に至らずとも部分放電（ボイド放電）が生じ、異常な電流が流れたり、メモリーのための蓄積電荷が過剰になったり、不足したりしやすくなるからである。カーボンナノチューブを含んだ誘電体層の形成方法は特に限定されないが、スクリーン印刷法やあらかじめ作製しておいたシートを配置する方法などが用いられる。誘電体層は、カーボンナノチューブを含んだ誘電体層と含まない誘電体層の2層以上の多層構成でもよいが、放電空間に近い側にカーボンナノチューブを含んだ誘電体層を形成してあることが好ましい。

【0039】誘電体層用材料は特に限定されるものではないが、ガラス転移点 $400\sim550^{\circ}C$ 、軟化点 $450\sim600^{\circ}C$ である低融点ガラスを無機成分の $50\sim95$ 重量%と、フィラーを無機成分の $5\sim50$ 重量%含有することが好ましい。誘電体層を形成する低融点ガラスのガラス転移点を $500^{\circ}C$ 以下、軟化点を $600^{\circ}C$ 以下とすることで、高温焼成を必要とせず、焼成の際にガラス基板に歪みを生じない。また、ガラス転移点を $400^{\circ}C$

以上、軟化点を450°C以上とすることで、後工程の蛍光体層の形成や封着の際に誘電体層に歪みを生じることなく、膜厚精度を保つこともできる。

【0040】誘電体ベーストに配合される無機粉末中の低融点ガラスは、酸化物換算表記で、

|        |          |
|--------|----------|
| 酸化ビスマス | 10～85重量% |
| 酸化珪素   | 3～50重量%  |
| 酸化ホウ素  | 5～40重量%  |
| 酸化亜鉛   | 4～40重量%  |

からなる組成を有するものが好ましい。この組成範囲であると520～580°Cでガラス基板上に焼き付けることができる誘電体ベーストが得られる。

【0041】さらに、蛍光体の発光を有効に利用することを目的として、誘電体層をできるだけ白色化する方がよい場合には、酸化チタンや酸化アルミニウムなどのフィラーを添加することもできる。白色フィラーの添加量は、白色度、焼結性、表面粗さなどにより適宜調整できるが、ガラス材料中に0.5～30wt%程度である。また、電荷の蓄積性を調整することを目的として、金、クロム、ニッケル、ITO、ZnOなどの導電性のあるフリットを添加することもできる。導電性フィラーの添加量は駆動波形や誘電体層の厚みや誘電率により適宜調整できるが、ガラス材料中に0.01～10重量%程度である。

【0042】誘電体層用ベーストの有機バインダーは、特に限定されないが、後述するセルロース系樹脂やアクリル樹脂などが使用できる。有機バインダー中の溶媒は使用する樹脂成分を十分溶解できるものであれば特に限定されない。樹脂成分と溶媒の比率も限定されず、塗布方法や塗布厚みなどにより任意に設定できる。樹脂成分と溶媒の比率や無機材料と有機バインダーの比率は、限定されず、塗布方法や塗布厚みなどにより任意に設定できる。

【0043】アドレス電極層を形成したガラス基板上に、セルを仕切るための隔壁層をサンドblast法、型転写法、フォトリソグラフィー法等によって形成する。本発明に使用する隔壁層の材料や形状としては特に限定されないが、カーボンナノチューブを含むことが好ましい。隔壁層材料のガラスは特に限定されず、焼成温度、塗布方法、パネル設計などにより選択できる。有機バインダーは、特に限定されないが、後述するセルロース系樹脂やアクリル樹脂などが使用できる。フォトリソグラフィー法で形成する場合、感光性ベースト中においてカーボンナノチューブを均一に分散させることが重要である。隔壁層ベーストの感光性有機成分は、感光性モノマーと感光性または非感光性オリゴマーもしくはポリマーを主成分とし、光重合開始剤を含有するものである。感光性モノマーとしては、活性な炭素-炭素二重結合を有する化合物が好ましく、官能基として、ビニル基、アリル基、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基を

有する単官能および多官能化合物が応用される。特に多官能アクリレート化合物および/または多官能メタクリレート化合物を有機成分中に10～80重量%含有させたものが好ましい。多官能アクリレート化合物および/または多官能メタクリレート化合物には多様な種類の化合物が開発されているので、それから反応性、屈折率などを考慮して選択することが可能である。

【0044】隔壁層形成用感光性ベーストの無機粉末の組成としては、これに限定されるものでないが、下記組成のガラス粉末から構成されていることが好ましい。すなわち、酸化物換算表記で、

|          |          |
|----------|----------|
| 酸化リチウム   | 3～15重量%  |
| 酸化珪素     | 10～30重量% |
| 酸化ホウ素    | 20～40重量% |
| 酸化バリウム   | 2～15重量%  |
| 酸化アルミニウム | 10～25重量% |

の組成を有するものである。

【0045】隔壁層パターンの形状保持性や精度の向上、隔壁層形成時の焼成収縮率を低下させるためにフィラーを無機粉末に対し10～50重量%添加することが好ましい。ガラス粉末とフィラーからなる無機粉末中で、フィラーを10重量%以上添加することにより、焼成収縮率を低くしたり、熱膨張係数を制御することができ、隔壁層の形状保持性や精度が向上する。さらに、フィラーの添加は、得られた隔壁層の強度を維持する上で好ましい。一方、フィラーの含有量を50重量%以下とすることで、焼成後の隔壁層の緻密性を維持し、隔壁層の強度を保ち、剥がれたり脱落するなどの欠陥を防ぐことができる。また、隔壁層中への微量水分の吸着や有機成分の残留を防ぎ、従って放電特性の低下を防ぐことができる。フィラーは、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニア、コーディエライト、ムライト、スピネルおよび高融点ガラスの群から選ばれたすくなくとも一種を好ましく用いることができる。

【0046】隔壁層のバーニングは、焼成による収縮を考慮して行うとよいが、焼成後の隔壁層のサイズとしてはピッチ100～250μm、高さ60～220μm、幅15～60μmを有するものが好ましく、主としてストライブ状に形成されるが、格子状を有する場合もある。

【0047】さらに、電極層および隔壁層を形成したガラス基板上に、蛍光体ベーストを用いて所定のセル位置に蛍光体層を形成する工程について説明する。

【0048】蛍光体層は、カーボンナノチューブを含んだ蛍光体ベーストを、スクリーン印刷法、ノズル法、インクジェット法だけでなく、さらに感光成分を添加したベーストを用いた感光性ベースト法によって塗布することができる。これらの手法では、大面積に均一に蛍光体層を形成しやすいからである。蛍光体ベーストそのものを塗布して形成する以外にも、蛍光体ベーストを一度シ

一ト状にしたものを用いても構わない。

【0049】蛍光体層は、放電空間に面して形成される場合が多い。したがって、このような場合はカーボンナノチューブが放電空間に露出しやすいので、放電電圧、特にアドレス電圧を低減することができる。アドレス電圧が低減できると、消費電力が低減できるだけでなく、ドライバーICの駆動電圧も低くできるので、より廉価な低電圧ICを使用することが出来るので、低成本なプラズマディスプレイを作製することができる。

【0050】蛍光体は特に限定されないが、例えば青色蛍光体では、 $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F, Cl)_2$  : Sb、 $Sr_{10}(PO_4)_6Cl_2$  : Eu、 $(Sr, Ca)_{10}(PO_4)_6Cl_2$  : Eu、 $(Sr, Ca)_{10}(PO_4)_6Cl_2 \cdot nBa_2O_3$  : Eu、 $(Ba, Ca, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2$  : Eu、 $Sr_2PO_7$  : Sn、 $Ba_2P_2O_7$  : Ti、 $Ca_3(PO_4)_2$  : Ti、 $(Ca, Zn)_3(PO_4)_2$  : Ti、 $Sr_2P_2O_7$  : Eu、 $SrMgP_2O_7$  : Eu、 $Sr_3(PO_4)_2$  : Eu、 $(Ba, Sr, Mg)_3Si_2O_7$  : Pb、 $(Ba, Mg, Zn)_3Si_2O_7$  : Pb、 $Ba_3MgSi_2O_8$  : Eu、 $Y_2SiO_5$  : Ce、 $CaWO_4$  : Pb、 $MMgAl_{14}O_{23}$ 、 $MMg_2Al_{10}O_{17}$ 、 $MMg_2Al_{16}O_{27}$ 、 $MMg_2Al_{14}O_{24}$ 、 $M_2Mg_2Al_{12}O_{22}$ 、 $M_3Mg_4Al_{18}O_{26}$ 、 $M_3Mg_5Al_{18}O_{35}$ などが挙げられる。元素MはBa、SrおよびCaの少なくとも1種を含むことが好ましい。赤色蛍光体では、 $Y_2O_3$  : Eu、 $YVO_4$  : Eu、 $(Y, Gd)BO_3$  : Eu、 $Y_2O_3S$  : Eu、 $\gamma-Zn_3(PO_4)_2$  : Mnがある。緑色では、 $Zn_2GeO_3$  : Mn、 $BaAl_{12}O_{19}$  : Mn、 $Zn_2SiO_4$  : Mn、 $LaPO_4$  : Tb、 $ZnS$  : Cu, Al、 $Zn_2SiO_4$  : Mn, As、 $(ZnCd)S$  : Cu, Al、 $ZnO$  : Znである。輝度、色純度などの画質性能、および長時間点灯による輝度劣化抑制という観点からは、青色は2価のユーロピウムを賦活したアルミニン酸塩蛍光体（例えば、 $BaMgAl_{10}O_{17}$  : Eu）、緑色 $Zn_2SiO_4$  : Mn、 $YBO_3$  : Tb、赤色 $(Y, Gd)BO_3$  : Euが好ましく用いることができる。蛍光体ペースト中には、発光強度、色度等の調整のために2価のユーロピウムを賦活したアルミニン酸塩蛍光体以外の蛍光体や他の無機材料を含んでいてもよいが、2価のユーロピウムを賦活したアルミニン酸塩蛍光体の含有量は70重量%以上が好ましい。より好ましくは85重量%以上である。さらに好ましくは95重量%以上である。蛍光体以外には、カーボンブラック、チタンブラックなどの顔料や、水ガラス、低融点ガラスなどの接着材も含んでもよい。また、バネル点灯時や焼成による輝度劣化抑制、ペースト中の分散性向上を目的とした被覆層を設けてもよい。被覆材料は蛍光体材料やフロセス条件にもよるが、輝度劣化とペーストでの分散性向上の両面からは、リン酸塩や $MgF_2$ や $CaF_2$ などのフッ化物を被覆する

のが好ましい。

【0051】蛍光体ペーストの樹脂成分は、蛍光体粉末の発光強度の劣化の少ない通常400～550°C程度の比較的低温で焼成される熱可塑性樹脂が好ましく、このような低温で焼成できる樹脂成分として、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシルエチルセルロース、ヒドロキシルプロピルセルロース、ヒドロキシルエチルプロピルセルロース等のセルロース系樹脂ならびにボリメチルメタクリレート、ポリ-1-プロピルメタクリレート、ポリ-1-ブチルメタクリレートや必要に応じてこれらの塗布性や熱分解性を改善するために、これらにメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシルエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシルブチル（メタ）アクリレート、フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート等のアクリル系モノマーを共重合させたアクリル系樹脂等を用いることができる。これらの樹脂は、蛍光体ペースト以外の透明誘電体ペースト、誘電体ペースト、隔壁層ペーストの樹脂としても使用できる。

【0052】蛍光体粉末と樹脂成分の含有量は、乾燥状態の蛍光体ペーストに対して、蛍光体粉末が70～95重量%と樹脂成分5～30重量%であることが好ましい。より好ましくは蛍光体粉末が80～90重量%、樹脂成分が10～20重量%である。ここで、樹脂成分とは樹脂を溶媒に溶解させる前の固形分を指す。

【0053】樹脂成分が少なすぎる場合には、ペースト中の蛍光体粉末の分散安定性、ペーストの粘度や流動性、塗布膜の膜厚保持性などを得ることができなくなる傾向にある。また、樹脂成分が多すぎると、焼成による樹脂成分の除去が不完全になり残渣として残り発光強度が低下する傾向にあり、また焼成で有機成分を除去するのに時間を要し、蛍光体粉末自体の焼成劣化が増大する傾向にある。

【0054】蛍光体ペーストの溶媒は、樹脂成分と分離しない有機溶媒であればよく、アルコール類、エーテル類、エステル類などおよびその混合系が好ましい。特に、パインダー樹脂をよく溶解すると共に、蛍光体粉末を十分に分散させ、塗布性が優れていることからテルビネール（タービネオール）を用いることが好ましい。また、蛍光体ペーストの粘度調整をするため、テルビネオールに芳香族系アルコール、例えばベンジルアルコールを混合することが好ましい。樹脂成分と溶媒の比率はペーストの粘度、蛍光体ペーストの塗布性などの観点から

適宜調節することができる。

【0055】本発明の蛍光体ベーストは、さらに必要に応じて、アニオン性や非イオン性界面活性剤等の有機化合物分散剤や、高級脂肪族系アルコール、可塑剤（例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ポリエチレングリコール、グリセル等）等を含有してもよい。また、ベーストの糸引きや蛍光体層塗布形状の観点から、必要に応じチキソトロピー性付与剤を添加してもよい。例えば、シリカ微粒子（例えば、日本エアロジル製“380”、“R974”）である。

【0056】本発明の蛍光体ベーストは、特に限定されるものではないが攪拌機を用いてバインダー樹脂を溶媒中に加熱溶解して作製したバインダー溶液に対し、蛍光体粉末を例えば3本ロール、ボールミル、ビーズミル等の分散機を用いて混練することで製造することができる。例えば、あらかじめ所定量に調整しておいた有機バインダーと蛍光体を混合するだけでなく、所定量より溶媒または樹脂成分を少な目にした有機バインダーと蛍光体を混合し、かかる後残りの溶媒または樹脂成分を追加・混合したりすることができる。なかでも、所定量よりも樹脂成分を少な目にし有機バインダーと蛍光体を混合し、あらかじめスラリーを作製しておき、所定量になるように最後に残りの樹脂成分と溶媒を追加・混合することができる。

【0057】最後に、蛍光体ベーストに用いた有機バインダーである樹脂が十分脱バインダーする温度で焼成する。樹脂にエチルセルロースを用いた場合、480～550°C程度である。青色蛍光体として、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Euを用いた場合には、焼成による輝度劣化が生じやすいので、500°C以下程度が好ましい。

【0058】このようにして、背面板を作製することができる。

【0059】（封着工程）前面板と背面板を封着用のガラスフリットを用いて封着する工程（封着工程）について述べる。

【0060】本発明に使用する封着用のガラスフリット材料は特に限定されないが、例えば、PbO、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を含有する低融点ガラスとセラミックスフィラーからなる複合系フリットや、PbO、ZnO、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等からなる結晶性フリットを好ましく用いることができる。各組成については、使用するガラス基板の熱膨張係数や封着後の工程での最高処理温度などによって適宜選択することができる。

【0061】前面板と背面板の間の所定の位置に封着用ベーストを塗布する方法としては、封着用ガラスフリットをベースト化し、背面板と前面板のどちらか一方、または双方に塗布することができる。封着用ベーストに用いるポリマーおよび溶媒は特に限定されない。例えば、ポリマーとしてはホリメチルメタクリレート（PMM-A）などのアクリル系樹脂、溶媒としてα-ターヒネオ

ール等である。塗布方法としては、例えば、スクリーン印刷法、ディスペンサー法などを用いることができる。

【0062】次に、塗布した封着ベースト中の樹脂や溶媒などを除去する目的で、封着ベーストを塗布した部材を焼成する。焼成温度、保持時間は使用する樹脂や溶媒により適宜選択できるが、樹脂が脱バインダーする温度で一定時間保持し、その後封着用ベーストが流動性を示さない範囲でさらに温度を上げるのがよい。

【0063】さらに、封着ベーストが塗布・焼成された10部材とそれと対になる部材を貼り合わせ、ガラスフリットの軟化点以上の温度で一定時間保持することで前面板と背面板を封着する。封着温度や保持時間は、ガラスフリットの材料により適宜設定することができる。塗布した封着フリットベーストの脱バインダーと前面板と背面板の封着をそれぞれ行う場合について記したが、封着フリットの脱バインダー後、室温まで冷却せずにあらかじめ前面板と背面板を所定の位置に配しておき、ガラスフリットの軟化点以上まで加熱・保持することで封着を行い、後述する真空排気工程を行ってもよい。

【0064】（真空排気・放電ガス封入工程）封着した前面板と背面板内部を真空排気し、放電ガスを封入する工程について説明する。封着した前面板と背面板内部を真空排気し、10<sup>-2</sup>Pa程度まで到達したら、封着された前面板と背面板の加熱を始める。加熱温度は、封着フリットが流動性を示さない範囲であれば特に限定されず、前面板上にMgO膜を形成した場合では通常200～380°C程度がよい。また、保持時間も特に限定されず、大型のプラズマディスプレイになれば保持時間は長くなるが、42インチ程度のプラズマディスプレイでも3010時間以下程度である。

【0065】排気しながら所定の加熱を行った後、排気を続けながら室温付近まで封着した前面板と背面板を冷却し、かかる後、放電ガスを67kPa程度まで導入し、封止を行う。放電ガスは特に限定されず、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンからなる混合ガスが使用できる。

【0066】最後に、駆動回路を実装してプラズマディスプレイを完成する。

【0067】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて、具体的に説明する。但し、本発明はこれに限定されない。記載したパーセント表示は断りのない限り重量%とした。

【0068】（測定方法）

（1）放電開始電圧

前面板のサスティン電極とスキャン電極のみに、パルス幅3μsec、周波数30kHzのパルス波を印加していき、全画素が点灯した時の電圧を放電開始電圧とした。

（2）アドレス電圧

50 図2に示すようなアドレス・表示期間分割サブフィール

ド(ADS)法において、前面板のサスティン電極とスキャン電極に180V(=V<sub>sx</sub>=V<sub>sy</sub>)のパルス波を印加しておき、背面板のアドレス電極に徐々にパルス幅1.5μsecのパルス波を印加していく、全画素がアドレスできた電圧をアドレス電圧(V<sub>a</sub>)とした。これら以外のリセット期間、アドレス期間の電圧は、図2に示す通りとした。

【0069】(実施例1) プラズマディスプレイを以下の手順にて作製した。旭硝子社製“PD-200”ガラス基板上に、感光性銀ベーストを用いたフォトリソグラフィー法によりアドレス電極パターンを形成した後焼成した。アドレス電極が形成されたガラス基板上に誘電体層をスクリーン印刷法により20μmの厚みで形成した。誘電体ベーストの組成は次のものを用いた。ガラス粉末A 80重量部、フィラー(酸化ケイ素:日本アエロジル社のエアロジル200)1重量部、酸化チタン7重量部、エチルセルロース樹脂20重量部、分散剤(ノブコスバース092(サンノブコ製)0.3重量部、レベリング剤1重量部。ガラス粉末Aの組成は、酸化ビスマス3.8%、酸化ケイ素6%、酸化ホウ素20%、酸化亜鉛20%、酸化アルミニウム4%。特性は、ガラス転移点475°C、軟化点515°C、熱膨張係数7.5×10<sup>-7</sup>/°C、密度4.61g/cm<sup>3</sup>である。

【0070】ベーストは、これらの成分からなる混合物を3本ローラー混練機で混練して作製した。しかる後、感光性隔壁層ベーストを用いたフォトリソグラフィー法により隔壁層パターンを形成した。隔壁ベーストの組成は次のものを用いた。ガラス粉末B 60重量部、バインダー(メタクリル酸メチルとメタクリル酸の共重合体(平均分子量25000、酸価102)10重量部、感光性モノマー(テトラブロビレンクリコールジアクリレート)10重量部、光重合開始剤(チバガイギー社製、イルガキュア369)、アーブチロラクトン17重量部。

【0071】ガラス粉末Bは、ガラス転移点495°C、軟化点530°C、熱膨張係数7.5×10<sup>-7</sup>/°C、密度2.54g/cm<sup>3</sup>なるものを用いた。

【0072】ベーストは、これらの成分からなる混合物を3本ローラー混練機で混練して作製した。

【0073】感光性ベースト塗布膜は乾燥した後、ストライプ状パターンのフォトマスクを介して、50mJ/cm<sup>2</sup>の露光量を与えた後、0.2%のモノエタノールアミン水溶液で現像し隔壁パターンを形成した。その後、焼成温度570°Cで15分間焼成して、良好な形状の隔壁層を得た。

【0074】次に蛍光体層をディスペンサー法にて厚さ20μmに形成した。蛍光体ベーストは次のものを用いた。最終的に蛍光体粉末+カーボンナノチューブ83重量部、バインダー樹脂(固形分)としてエチルセルロース17重量部となるようにし、溶媒としてテルヒネオ一

(9) 特開2003-272530 (P2003-272530A)

16

ル10重量部とベンジルアルコール70重量部で溶解後、カーボンナノチューブを添加し3本ローラーで分散・混練し蛍光体ベーストを作製した。無機材料中(蛍光体粉末)のカーボンナノチューブ(MWCNT)は0.3重量%とした。MWCNTの平均直径は約20nm、平均長さ2μmのものを用いた。蛍光体粉末は、赤色(Y、Gd)BO<sub>3</sub>:Eu、緑色Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn、青色Ba<sub>0.9</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sub>0.1</sub>の組成のものを用いた。蛍光体層の焼成は大気中において500°Cで30分保持することで行った。昇温速度および降温速度は10°C/分とした。

【0075】同様に“PD-200”ガラス基板上に、フォトエッティング法によりITO電極を形成した後、感光性銀ベーストを用いたフォトリソグラフィー法によりバス電極パターンを形成した。しかる後、透明誘電体層をスクリーン印刷法により30μmの厚み(焼成後)で形成した。透明誘電体層は、無機材料中のカーボンナノチューブ(MWCNT)を0.4重量%とし、ベースト粘度が50000mPa·sとなるようにポリマーのエチルセルロースと溶媒のターピネオールを調整した。さらに1000nm厚のMgO膜を電子ビーム蒸着法により形成した。7000nmの厚みまで形成した後、一度真空装置から取り出し、THF(テトラヒドロフラン)にカーボンナノチューブを添加したスラリーをスプレー噴霧し、100°Cで乾燥させた後、再度真空装置に入れて残りの3000nmを成膜した。このようにして、前面板を得た。

【0076】次に、封着用ベーストをディスペンサー法を用いて背面板の蛍光体層を形成した側の外周部に塗布した。ガラスフリットはPbO、BaO<sub>3</sub>およびセラミックスフィラーからなる複合系であり、軟化点は410°Cである。溶媒はα-ターピネオール、ポリマーにはPMMAを用いた。封着フリットを塗布した部材を380°Cで15分間保持した後、430°Cで15分間保持することで、封着ベーストの脱バインダーを行った。

【0077】蛍光体層を形成した背面板のアドレス電極と放電のための複数の電極を形成した前面板のバス電極が垂直するようにこれら部材を配置して、インコネル製耐熱クリップを用いて対称に外力を加えた。封着は450°Cで15分間行った。昇温および降温速度は5°C/分で行った。これら部材を封着する時に一緒に、背面板側の裏面にガラス配管を設けた。

【0078】ガラス配管を通して、封着した該部材の内部の真空排気を行った。この封着した該部材内部の真空度が1×10<sup>-3</sup>Pa以下に達した後に、このまま排気を行なながら温度を450°Cまで加熱し1×10<sup>-1</sup>Pa以下まで排気を行い、引き続き排気を行いながら加熱ヒータを止め、室温まで冷却した後、放電ガスであるXe 5%~Neガスを6.5kPaまで封入した。ガラス配管を電熱ヒーターを用いて溶断し、最後に、駆動回路を

実装して、表示画素数  $852 \times 480$  セルの 4.2 インチ プラズマディスプレイを作製した。

【0079】同様に作製したパネルを切断し、MgO 保護膜および蛍光体層の断面を高分解能透過電子顕微鏡で観察した。MgO 保護膜表面および蛍光体層の表面（放電空間側）にカーボンナノチューブが露出していた。なお、いずれの層もエポキシ樹脂で包埋したのち、厚み方向に切断し断面を研磨したものを観察した。

【0080】（実施例2）ガラス基板サイズを5インチとし、透明誘電体層ペーストを塗布後、塗布面に対して垂直な方向に5Tの磁場を印加しながら、100°Cで乾燥した以外は実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製した。

【0081】（実施例3）蛍光体ペーストにカーボンナノチューブを添加しなかった以外は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製した。

【0082】（実施例4）透明誘電体層および蛍光体層にカーボンナノチューブを添加しなかった以外は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製した。

【0083】（実施例5）MgO 保護膜および蛍光体層にカーボンナノチューブを添加しなかった以外は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製した。

【0084】（実施例6）透明誘電体層中のカーボンナノチューブを0.03重量%とし、MgO 保護膜層にカーボンナノチューブを添加しなかった以外は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製した。

【0085】（実施例7）透明誘電体層中のカーボンナノチューブを1.0重量%とし、MgO 保護膜層にカーボンナノチューブを添加しなかった以外は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製した。

【0086】（実施例8）透明誘電体層中のカーボンナノチューブを0.4重量%に、蛍光体層中のカーボンナノチューブを1.0重量%とし、MgO 保護膜層にカーボンナノチューブを添加しなかった以外は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製した。

【0087】（実施例9）透明誘電体層中のカーボンナノチューブを0.4重量%とし、蛍光体層中のカーボンナノチューブを0.02重量%とし、MgO 保護膜層にカーボンナノチューブを添加しなかった以外は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製した。

【0088】（実施例10）透明誘電体層中にカーボンナノチューブを添加しなかった以外は、実施例1と同様にフラズマディスプレイを作製した。

【0089】（実施例11）透明誘電体層中およびMgO 保護膜中にカーボンナノチューブを添加せず、隔壁層中にカーボンナノチューブを0.05重量%添加した以外は、実施例1と同様にフラズマディスプレイを作製し

た。尚、隔壁ペースト中に添加したカーボンナノチューブは、実施例1で蛍光体ペーストに用いたものと同じものを使用した。カーボンナノチューブは、感光性隔壁ペーストの有機成分にガラス粉末を添加する前に有機成分に入れ、30分間超音波印加した。

【0090】（実施例12）透明誘電体層中およびMgO 保護膜中にカーボンナノチューブを添加せず、隔壁層中および誘電体層中にそれぞれカーボンナノチューブを0.05重量%添加した以外は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製した。隔壁ペーストは、実施例11と同じものを用いた。誘電体ペースト中に添加したカーボンナノチューブは、実施例1で蛍光体ペーストに用いたものと同じものを使用した。

【0091】（実施例13）透明誘電体層中、MgO 保護膜中および蛍光体層中にカーボンナノチューブを添加せず、誘電体層中にカーボンナノチューブを0.05重量%添加した以外は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製した。

【0092】（実施例14）透明誘電体層中、MgO 保護膜中および蛍光体層中にカーボンナノチューブを添加せず、隔壁層中にカーボンナノチューブを0.05重量%添加した以外は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製した。

【0093】（実施例15）使用的カーボンナノチューブをSWCNTにした以外は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製した。SWCNTは、平均直径1.5nm、平均長さ100nmのものを用いた。

【0094】（実施例16）透明誘電体層中のカーボンナノチューブを2.0重量%とした以外は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製した。

【0095】（実施例17）透明誘電体層中のカーボンナノチューブを3.0重量%とした以外は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製した。

【0096】（実施例18）透明誘電体層中のカーボンナノチューブを6.3重量%とした以外は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製した。

【0097】（実施例19）背面板の誘電体層および隔壁層にそれぞれカーボンナノチューブを0.05重量%添加した以外は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製した。

【0098】（比較例1）いずれの層にもカーボンナノチューブを添加しなかった以外は、実施例1と同様にプラズマディスプレイを作製した。

【0099】表1に実施例1～18および比較例1のアドレス電圧および放電開始電圧の評価結果を示す。

【0100】

【表1】

表1

|        | CNTを入れた層およびその重量比率(%) |      |      |      |      | CNTの種類<br>M:MW CNT<br>S:SW CNT | アドレス<br>電圧(V) | 放電開始<br>電圧(V) | 備考         |  |  |  |  |
|--------|----------------------|------|------|------|------|--------------------------------|---------------|---------------|------------|--|--|--|--|
|        | 前面板                  |      | 背面板  |      |      |                                |               |               |            |  |  |  |  |
|        | 透明誘電体                | MgO膜 | 誘電体  | 隔壁   | 蛍光体  |                                |               |               |            |  |  |  |  |
| 実施例 1  | 0.4                  | 0.8  | —    | —    | 0.3  | M                              | 50            | 183           |            |  |  |  |  |
| 実施例 2  | 0.4                  | 0.8  | —    | —    | 0.3  | M                              | 52            | 178           | 磁場印加       |  |  |  |  |
| 実施例 3  | 0.4                  | 0.8  | —    | —    | —    | M                              | 66            | 185           |            |  |  |  |  |
| 実施例 4  | —                    | 0.8  | —    | —    | —    | M                              | 68            | 185           |            |  |  |  |  |
| 実施例 5  | 0.4                  | —    | —    | —    | —    | M                              | 70            | 220           |            |  |  |  |  |
| 実施例 6  | 0.03                 | —    | —    | —    | 0.3  | M                              | 53            | 210           |            |  |  |  |  |
| 実施例 7  | 1.0                  | —    | —    | —    | 0.3  | M                              | 54            | 190           |            |  |  |  |  |
| 実施例 8  | 0.4                  | —    | —    | —    | 1.0  | M                              | 50            | 203           |            |  |  |  |  |
| 実施例 9  | 0.4                  | —    | —    | —    | 0.02 | M                              | 61            | 201           |            |  |  |  |  |
| 実施例 10 | —                    | 0.8  | —    | —    | 0.3  | M                              | 55            | 186           |            |  |  |  |  |
| 実施例 11 | —                    | —    | —    | 0.05 | 0.3  | M                              | 55            | 225           |            |  |  |  |  |
| 実施例 12 | —                    | —    | 0.05 | 0.05 | 0.3  | M                              | 51            | 225           |            |  |  |  |  |
| 実施例 13 | —                    | —    | 0.05 | —    | —    | M                              | 65            | 227           |            |  |  |  |  |
| 実施例 14 | —                    | —    | —    | 0.05 | —    | M                              | 66            | 224           |            |  |  |  |  |
| 実施例 15 | 0.4                  | 0.8  | —    | —    | 0.3  | S                              | 53            | 180           |            |  |  |  |  |
| 実施例 16 | 2.0                  | 0.8  | —    | —    | 0.3  | M                              | 50            | 183           |            |  |  |  |  |
| 実施例 17 | 3.0                  | 0.8  | —    | —    | 0.3  | M                              | 50            | 181           |            |  |  |  |  |
| 実施例 18 | 5.3                  | 0.8  | —    | —    | 0.3  | M                              | 50            | 178           | 部分的にちらつきあり |  |  |  |  |
| 実施例 19 | 0.4                  | 0.8  | 0.05 | 0.05 | 0.3  | M                              | 50            | 182           |            |  |  |  |  |
| 比較例 1  | —                    | —    | —    | —    | —    | —                              | 70            | 230           |            |  |  |  |  |

【0101】実施例1～19は、比較例1に比べてアドレス電圧、放電開始電圧いずれも低く、低消費電力であることがわかる。特に、蛍光体層中にカーボンナノチューブを添加することで、アドレス電圧の低減効果が顕著に現れやすい。また、透明誘電体層やMgO保護膜にカーボンナノチューブを添加することで、放電開始電圧の低減効果が得やすい。実施例1～19において、カーボンナノチューブを添加したMgO膜および蛍光体層では、一部のカーボンナノチューブが放電空間に露出していた。実施例18では、アドレス電圧および放電開始電圧の低減効果はあるが、若干部分的にちらつきが生じた。これは、詳細は分からないが、カーボンナノチューブが部分的に多い領域が生じ、そのため部分的に導電性が過剰に付与されたためと考えている。

## 【0102】

【発明の効果】本発明によれば、前面板と背面板からなる放電空間内に放電ガスを含み、蛍光体層が形成されるプラズマディスプレイにおいて、前面板および/または背面板にカーボンナノチューブを含むことで、アドレス電圧や放電開始電圧を低減できるので低消費電力で

安価なプラズマディスプレイを提供できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】プラズマディスプレイの分解斜視図。

【図2】プラズマディスプレイの基本駆動波形。

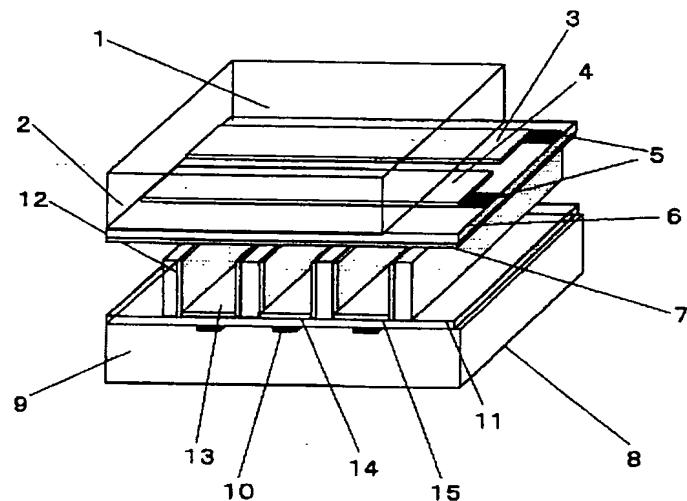
## 【符号の説明】

1 : 前面板  
2 : ガラス基板  
3 : スキャン電極  
4 : サステイン電極  
5 : バス電極  
6 : 透明誘電体層  
7 : MgO保護膜  
8 : 背面板  
9 : ガラス基板  
10 : アドレス電極  
11 : 誘電体層  
12 : 隔壁層  
13 : 赤色蛍光体層  
14 : 緑色蛍光体層  
15 : 青色蛍光体層

30

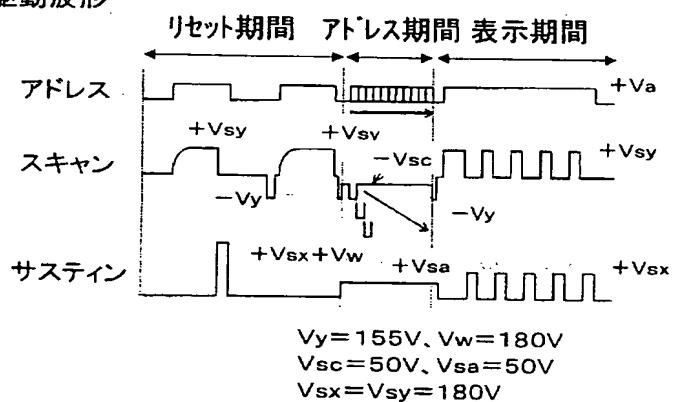
40

【図1】



【図2】

駆動波形



フロントページの続き

Fターム(参考) 5C027 AA02 AA06 AA09  
 5C040 FA01 FA04 GC18 GC19 GD07  
 GD09 GE07 GE08 GE09 GF18  
 GF19 GG07 GG09 KB03 KB08  
 MA10 MA12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14349

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> H01J11/02, 9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> H01J11/00-17/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2004 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2004 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2004 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.                 |
|-----------|--|---------------------------------------|
| X         | JP 9-208851 A (Shinto Paint Co., Ltd.),<br>12 August, 1997 (12.08.97),<br>Full text; all drawings<br>(Family: none)                          | 1-5, 19, 21,<br>23, 24<br>6, 7, 25-27 |
| X         | JP 2000-129161 A (Mitsubishi Materials Corp.),<br>09 May, 2000 (09.05.00),<br>Full text; all drawings<br>(Family: none)                      | 1-5, 19, 21,<br>23, 24                |
| Y         | JP 2000-76989 A (Matsushita Electric Industrial<br>Co., Ltd.),<br>14 March, 2000 (14.03.00),<br>Par. Nos. [0023] to [0030]<br>(Family: none) | 6                                     |

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| <p>* Special categories of cited documents:<br/> <b>"A"</b> document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br/> <b>"E"</b> earlier document but published on or after the international filing date<br/> <b>"L"</b> document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br/> <b>"O"</b> document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br/> <b>"P"</b> document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br/> <b>"X"</b> document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br/> <b>"Y"</b> document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br/> <b>"&amp;"</b> document member of the same patent family</p> |
|---|--|

Date of the actual completion of the international search  
05 February, 2004 (05.02.04)

Date of mailing of the international search report  
17 February, 2004 (17.02.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14349

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | JP 57-182942 A (International Business Machines Corp.),<br>11 November, 1982 (11.11.82),<br>Page 2, lower right column, line 12 to page 3,<br>upper left column, line 9<br>& EP 64149 A & US 4475060 A | 7,25-27               |
| Y         | JP 11-86738 A (Fujitsu Ltd.),<br>30 March, 1999 (30.03.99),<br>Full text; all drawings<br>(Family: none)   | 8,20,22,28            |
| Y         | JP 2002-124180 A (Canon Inc.),<br>26 April, 2002 (26.04.02),<br>Par. No. [0071]<br>(Family: none)  | 8,20,22,28            |
| P,X       | JP 2003-272530 A (Toray Industries, Inc.),<br>26 September, 2003 (26.09.03),<br>Full text; all drawings, particularly, Par. No.<br>[0036]<br>(Family: none)  | 8,20,22,28            |
| X         | JP 11-238462 A (Fujitsu Ltd.),<br>31 August, 1999 (31.08.99),<br>Full text; all drawings, particularly, Par. Nos.<br>[0021] to [0023]<br>(Family: none)  | 9-13,15,16,<br>18     |
| A         | JP 2002-117771 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.),<br>19 April, 2002 (19.04.02),<br>Full text; all drawings<br>(Family: none)  | 8,20,22,28            |
| A         | JP 2001-222944 A (Samsung SDI Kabushiki Kaisha),<br>17 August, 2001 (17.08.01),<br>Full text; all drawings<br>& EP 1122759 A & KR 2001/77686 A<br>& US 6346775 B1                                      | 8,20,22,28            |
| A         | JP 2001-176400 A (Pioneer Electronic Corp.),<br>29 June, 2001 (29.06.01),<br>Full text; all drawings<br>(Family: none)   | 12,18                 |
| A         | JP 9-12976 A (Oki Electric Industry Co., Ltd.),<br>14 January, 1997 (14.01.97),<br>Full text; all drawings<br>(Family: none)   | 1-7,19,21,<br>23-27   |

- -